

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭52—142584

⑪Int. Cl.²
G 01 N 27/30

識別記号

⑫日本分類
113 D 13

庁内整理番号
7247—23

⑬公開 昭和52年(1977)11月28日
発明の数 4
審査請求 未請求

(全 32 頁)

⑭イオン選択性電極

⑮特 願 昭52—58150

⑯出 願 昭52(1977)5月19日

優先権主張 ⑰1976年5月19日⑱アメリカ国
⑲687725

⑳発 明 者 チャールズ・ジョセフ・バタグ
リア
アメリカ合衆国ニューヨーク・
ロチェスター・ダムスン・ロウ
ド85

同 ジャック・チエーマン・チャン
アメリカ合衆国ニューヨーク・

㉑発 明 者 ダニエル・サルマン・ダニエル
アメリカ合衆国ニューヨーク・
ロチェスター・セント・ポール
・ストリート3051

㉒出 願 人 イーストマン・コダック・カン
パニー
アメリカ合衆国ニューヨーク・
ロチェスター・ステイト・スト
リート343

㉓代 理 人 弁理士 青木朗 外2名
最終頁に続く

明 細 書

1.発明の名称

イオン選択性電極

2.特許請求の範囲

1. (a)内部参照電極と、(b)キャリヤ溶液中に溶解したイオンキャリヤを分散含有するバインダーからなりそして前記内部参照電極と接触している疎水性のイオン選択性膜と、そして場合によつてはさらに(c)支持体とからなるイオン選択性電極であつて、前記内部参照電極は乾燥させた電極であり、前記イオン選択性電極は乾式操作可能であり、そして前記膜は被検試料と接触すべき場所が予め定められた均一な厚さであることを特徴とするイオン選択性電極。

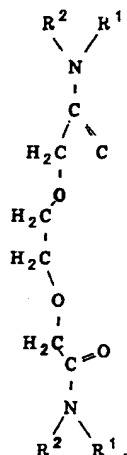
2. 前記参照電極を前記支持体と前記膜との間に設けた特許請求の範囲第1項記載の電極。

3. 前記支持体がセルロースアセテート、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリカーボネートまたはポリステレンである特許請求の範囲第2項記載の電極。

4. 前記バインダーがポリ塩化ビニル、ポリウレタン、カルボキシル化ポリ塩化ビニル、塩化ビニルと酢酸ビニルとの共重合体、シリコンエラストマー、ポリカーボネート、セルロースエーテル、塩化ビニルと塩化ビニリデンとの共重合体、ポリビニルブチラールおよびポリビニルホルマールからなる群から選んだ重合体である特許請求の範囲第1項記載の電極。

5. 前記イオンキャリヤがバリノマイシン、環式ポリエーテル、テトラフェニルボレート、テトララクトンマクロリドアクテン、環式ポリペプチド、第四級アンモニウム塩、式

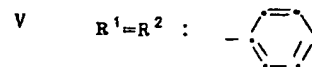
以下余白




(ただし式中、

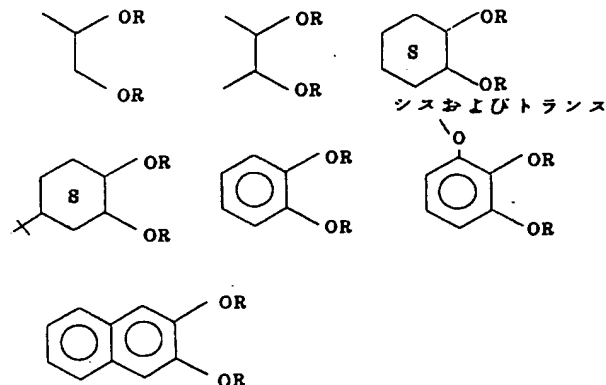
- I $R^1 : -CH_3$
 $R^2 : -(CH_2)_n-COO-CH_2-CH_3$
 $n = 1 \text{ ないし } 10$
- II $R^1 : -CH_3$
 $R^2 : -(CH_2)_6-CH_3$
- III $R^1=R^2 : -CH_2-CH_2-CH_3$

- IV $R^1 : -CH_2-CH_2-CH_3$
 $R^2 : -CH_2-C-(CH_3)_3$



- VI $R^1=R^2 : -CH_2-$

) の化合物および

以下の構造式



以下余白

(ただし式中

- a) $R = CH_2CON(CH_2CH_2CH_3)_2$
- b) $R = CH_2CON(CH_2CH_2CH_3)-CH_2CO_2CH_2CH_3$) の化合物からなる群から選んだものである特許請求の範囲第1項記載の電極。

6. 前記キヤリヤ溶媒が芳香族エーテル、脂肪族エーテル、フタル酸エステル、アジピン酸エステルおよびセバシン酸エステルからなる群から選んだものである特許請求の範囲第1項記載の電極。

7. 前記参照電極が金属の導電性層をその金属の不溶性塩の層と接触させたものと、そしてアニオンとして前記金属塩層のアニオンをもつ水溶性塩を溶解含有する親水性バインダーマトリックスからなる乾燥させた電解質層とからなる金属/金属塩電極であつて、前記親水性バインダーがポリビニルアルコール、ゼラチン、アガロース、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリメタクリル酸ヒドロキシエチル、ポリアクリル酸ヒドロキシエチルおよびポリアクリル酸からなる群から選んだ一員である特許請求の範囲第1項記載

の電極。

8. 前記支持体が存在しかつ電気貯蔵性の重合体フィルムからなり、前記導電性金属層が鉄からなり、前記不溶性塩の層が鉄のハロゲン化物からなり、前記疎水性膜がポリ塩化ビニルからなり、前記イオンキヤリヤがバリノマイシンおよびテトラフェニルホソ酸からなる群から選んだものであり、そして前記キヤリヤ溶媒が環式エーテル、セバシン酸エステル、フタル酸エステル、アジピン酸エステルおよびリン酸エステルからなる群から選んだものである特許請求の範囲第7項記載の電極。

9. 前記乾燥させた内部参照電極が固体の導電性層と、電極を湿润させると電気化学的に接触する相溶性レドックスカップルとからなる特許請求の範囲第1項記載の電極。

10. 前記導電性層が粒状炭素と、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸およびポリビニルピロリドンからなる群から選んだバインダーとからなる特許請求の範囲第9項記載の電極。

11. 前記レドックスカップルがフェリ/フェロシアン化鉄イオン対または第一/第二コバルトターピリジルイオン対である特許請求の範囲第9項記載の電極。

12. 前記疎水性バインダーがポリ塩化ビニル、塩化ビニルと酢酸ビニルとの共重合体、シリコーンエラストマー、ポリカーボネートおよびセルロースエステルからなる群から選んだ複合体からなる特許請求の範囲第9項記載の電極。


13. 前記イオンキャリアがバリノマイシン、環式ポリエーテル、テトラフェニルボレート、テトララクトンマクロリドアクチン、環式ポリペプチド、式


以下余白

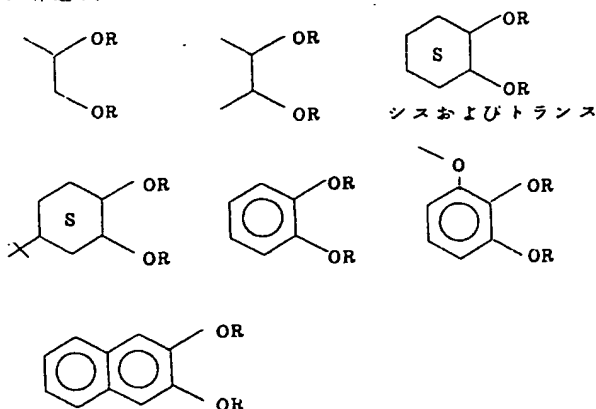
(ただし式中、

- I R^1 : $-\text{CH}_3$
 R^2 : $-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 $n = 1$ をいし 10
- II R^1 : $-\text{CH}_3$
 R^2 : $-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$
- III $R^1=R^2$: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

- IV R^1 : $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 R^2 : $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$

- V $R^1=R^2$: 

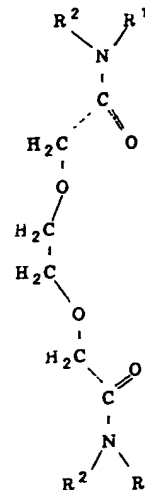
VI $R^1=R^2$: $-\text{CH}_2-$ ) の化合物および次の構造式



(ただし式中

- a) $R = \text{CH}_2\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$

以下余白



b) $R = \text{CH}_2\text{CON}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) の化合物からなる群から選んだものである特許請求の範囲第9項記載の電極。

14. 前記キャリア溶媒が芳香族および脂肪族のエーテル、フタル酸エステルおよびセバシン酸エステルからなる群から選んだものである特許請求の範囲第9項記載の電極。

15. 水性液の特定イオン活動度を測定するに当り、(1)(a)乾燥させた内部参照電極と、(b)この内部参照電極に接触させて設けた被検試料と接触すべき場所が比較的均一な厚みである疎水性のイオン選択性膜とを備えた乾式操作可能なイオン選択性電極に前記水性液の試料を同電極の疎水性膜に対してのみ適用し、そしてそのイオン選択性電極が示すポテンシャルを電極が平衡に達する前に測定することを特徴とする方法。

16. 前記電極が平面形でありそして約 $50 \mu\text{m}$ 以下の水性液試料を用いる特許請求の範囲第15項記載の方法。

17. 前記イオン選択性電極を前記試料と接触させた後特定時間後において電極が示すポテンシャルを、実質的に同一電極について実質的に同一外部条件下で予め求めておいた濃度補正曲線と対比することにより、同電極が示すポテンシャルから前記水性液中の前記特定イオンの濃度を求める特許請求の範囲第15項記載の方法。

18. (a)参照電極を作成し、(b)これを乾燥させ、そして(c)イオンキャリア、キャリア溶媒および疎水性バインダーからなりかつ被検試料と接触させるべき場所が予め定められた均一な厚みである疎水性のイオン選択性膜を前記参照電極が乾いている間にこれに接触させて形成することを特徴とする乾式操作可能なイオン選択性電極の製法。

19. (a)金属/金属塩参照電極を作成し、(b)この金属/金属塩参照電極にアニオンが金属塩のアニオンと共通である水溶性塩と疎水性バインダーとからなる乾いた電解質層を積層し、そして(c)イオンキャリア、キャリア溶媒および疎水性バインダーからなりかつ被検試料と接触させるべき場所が

バインダーからなりかつ被検試料と接触させるべき場所が予め定められた均一な厚みである疎水性のイオン選択性膜を前記電解質層が乾いている間にこれに接触させて形成することを特徴とする乾式操作可能なイオン選択性電極の製法。

22. (a)支持体上に導電性金属の層を真空蒸着により形成し、(b)その金属層の表面部分を化学的にその金属の不溶性塩に変えて金属塩の層を形成し、(c)その金属塩層上にアニオンがその金属塩のアニオンと共通である水溶性塩と親水性バインダーとからなる電解液の層を適用し、(d)その電解質層を乾燥させ、(e)その電解質層が乾いている間にこれをイオンキャリア、キャリア溶媒および疎水性バインダーからなる組成物の層で被覆し、そして(f) (e)で施した層を乾燥することを特徴とする乾式操作可能なイオン選択性電極の製法。

23. 前記特許請求の範囲いずれかに記載したタイプの電極の対(24, 26)を支持するフレームであつて、向かいあつた第一の表面(23)と第二の表面(30)とを有する非導電性の面状部

予め定められた均一な厚みである疎水性のイオン選択性膜を前記電解質層が乾いている間にこれに接触させて積層することを特徴とする乾式操作可能なイオン選択性電極の製法。

20. (a)金属/金属塩参照電極を作成し、(b)この参照電極の金属塩部分に接触させて電解質層を形成し、(c)その電解質層を乾燥させ、そして(d)イオンキャリア、キャリア溶媒および疎水性バインダーからなりかつ被検試料と接触させるべき場所が予め定められた均一な厚みである疎水性のイオン選択性膜を前記電解質層が乾いている間にこれに接触させて形成することを特徴とする乾式操作可能なイオン選択性電極の製法。

21. (a)金属/金属塩参照電極を作成し、(b)この参照電極の金属塩部分に接触させて電解質層を次の工程すなりわ(Ⅰ)その金属塩上にアニオンがその金属塩のアニオンと共通である水溶性塩と親水性バインダーとからなる電解液の層を適用しそして(Ⅱ)その層を乾燥することにより形成し、そして(c)イオンキャリア、キャリア溶媒および疎水性バイン

材(22)、前記電極対をそれらのイオン選択性膜が内側を向くように収納し支持するための一對のくぼみを相隔だてて前記第一の表面(23)内に規定する手段、各電極のイオン選択性膜の中央部に近づけるよう一對の穴(A, B)を前記第二の表面(30)内に規定する手段、および前記くぼみの基底部に設けた液がこのフレームに支持される電極のイオン選択性膜の中央部からその表面に沿つてその端縁部に流れるのを阻止する手段からなることを特徴とするフレーム。

以下余白

3. 発明の詳細な説明

この発明は、分析測定に、特に溶液中の特定イオン濃度を測定するための電極に関する。より具体的に述べれば、この発明は、水性液、特に血清のような体液中のイオン濃度をポテンシオメトリ的に測定するのに使用をする多層膜素に関する。

関連技術としては、溶液中のいろんなイオンを測定するためのタイプおよび構造が異なる多種多様の電極がある。かような測定用の器具は、参照電極および別個のイオン選択性電極を具備するのが一般である。イオン選択性電極には、参照電池が組み込まれている。参照電極およびイオン選択性電極を同時に同一被検液中に浸漬すると、電気化学的電池が構成され、ポテンシャルが発現する。このポテンシャルは、イオン選択性電極が感ずる溶液中の特定イオンの濃度の関数であるそのイオンの活動度の対数に比例する。このポテンシャルと溶液中のイオン活動度との関係は、周知のネルンストの式で表わせる。電極間のポテンシャルの測定には、電気的測定装置、通常は直接読みとり

きるイオンの種類が多くなつた。かような膜は、一般に、イオンキヤリヤの溶液を含浸させた重合体バインダーをいし支持体からなる。このタイプの膜は、個々の注文に応じ、イオンキヤリヤおよびその溶媒等を注意深く選択することにより、特定イオンを選択的に透過するよう設計できる。このタイプの膜およびかような膜をガラス膜の代りに使用した「パレル」電極は、米国特許第 3 5 6 2 1 2 9 号、同第 3 6 9 1 0 4 7 号および同第 3 7 5 3 8 8 7 号に詳しく記載されている。

「パレル」電極の主たる利点は、選択性が高いことに加え、測定と測定との間にある種の厳格な調整操作を適用するなら、異なる溶液中の同一イオンの濃度測定に、電極を反復使用できることにある。

従来のイオン選択性電極の主たる欠点としては、次のようなことがある。

(1) 価格。一般に、電極 1 個が数百ドルもするであろう。

(2) 脆弱性。ガラス電極の本体および膜が脆弱

特開昭52-142584(公)

回路またはゼロ電流電位差測定回路を使用する。

従来のイオン選択性電極は、既知ポテンシャルの半電池一般には $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{XMC1}^+$ と接触している既知の参照溶液を入れた電極本体（通常はあるタイプのガラス容器）を備え、その電極本体の開口にイオン選択性のガラス膜を、未知の溶液中に電極を浸漬した際にはそのガラス膜が電極本体の参照溶液およびその未知溶液の両者に接触するように取りつけた構造であつた。適当な金属プロップにその金属の不溶性塩の層を被覆したものを電極本体中の参照溶液中に浸漬して、これを電極の接触に用いていた。電極の選択性は、ガラス膜の組成ないし成分により定まる。この明細書では、かような電極を「パレル」電極と呼ぶことにする。このタイプの電極については、米国特許第 3 5 9 8 7 1 3 号および同第 3 5 0 2 5 6 0 号に詳細な説明がある。

近年、合成重合体のイオン選択性膜が、イオン選択性ガラス膜の代替物として開発され、「パレル」電極を用いてポテンシオメトリ的に測定で

である。

(3) 再現性。調整操作を極めて注意深く行つたとしても、体液のような未調整液の陰イオン活動度の測定に用いた電極は、先の被検液による汚染のポテンシャルがあるため、その電極の（ガラスまたは重合体）膜の正確な組成が不明であり、そのため、結果はしばしば疑わしい。

これらの問題を解決する意図で、Cattal, R.W. および Freiser, H., Anal. Chem., 43 1905 (1971) 並びに James, H., Carmack, G., および Freiser, H., Anal. Chem., 44 856 (1972) は、白金線をたとえばジドデシルリン酸カルシウムのポリ塩化ビニル溶液の層で被覆してなるカルシウムイオン選択性の「被覆ワイヤ」電極を提案している（英国特許第 1375785 号も参照されたい）。だが、これらの著者等は、内部標準参照電極や内部参照溶液の使用について何も述べておらず、具体例の記載ではこれらの成分を排除している。かような電極の評価は、

1972年10月にハンガリー国ムットラフエレ

ッドで調製されたイオン選択性電極についてのシンポジウムにおいて Stworzewicz, T.,

Cyapkibwicz, J., および Lesko, M., 等が発表した "Selectivity of Coated Wire and Ion-Selective Electrodes" と題する報告 (Punger, E., 編 Ion-Selective Electrodes, 259-267 頁、1973 年ブタペストで発行、中の断片録) 中にあるか、それによれば、かような電極は、電気的ポテンシャルの変動が大きく、頻りに再標準化を行う必要があるため、商業的使用が困難である。

他の公知のイオン選択性電極としては、米国特許第 3833495 号および同第 3671414 号記載の参照電極および水素イオン選択性電極がある。これらは、一端が被覆液に対し開いている収納自在の管状体中に、しかるべき「溶解媒体」たとえば寒天、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等で増粘したイオン性塩たとえば KCl の参照溶液を入れ、これに浸漬した銀-ハロゲン化銀参照電極を用いるものである。使用

疎水性イオン交換樹脂材料を、同フランス特許に記載の如く、米国特許第 3134697 号の方法により製造した場合には、その含水率は 15 ないし 50 % である。かようなイオン交換樹脂材料から、この水和水を除去することが容易でないことは、当業者のよく知るところである。

米国特許第 3730868 号には、銀/ハロゲン化銀内部参照電極を用いる二酸化炭素感受性の電極が記載されている。このものはまた、オーバーコートした二酸化炭素透過性膜を通過してくる CO_2 によつて起る pH の変化を検出するための pH センサーとしてキンヒドロン電極を用いている。尤も、この特許には、前記レッドツクス電極をイオン選択性膜で直接オーバーコートしてイオン選択性電極とすることにより有用な電極が得られるだろうことは全く示唆されていない。むしろ、 CO_2 透過性膜を通過してくる CO_2 による CO_2 濃度の変化を定量する電解液としてイオン交換樹脂を用いている。それ故、この米国特許の電極は、pH センサーとして固体のキンヒドロン電極を用いている以外は、

特開昭52-142584 (v)

に当つては、参照溶液が被覆液と直接接触し、間接にイオン選択性膜は存在しない。また、推せんされている電極調製手順では注射器を用いて電解液を管状体中に注入している事実からわかる如く、参照溶液はかなりの量の水を含んでいる。

フランス特許第 2158905 号には、しかるべき塩（たとえば KCl ）の水和メチルセルロースゲル中の溶液や疎水性ポリスチレンイオン交換樹脂中の溶液を内部参照電解液として用いたイオン選択性電極が記載されている。ゲルやイオン交換樹脂は、たとえばバリノマイシンのようなしかるべきイオンキャリアを溶解ないし分散含有する有機ポリシロキサンやポリカーボネートからなるイオン選択性膜でもつてオーバーコートしておく。同特許に記載の内部参照電極は、コントロールされた塩（たとえば $AgCl$ ）の被覆をもつた金線ワイヤ（たとえば Ag ）からなる。前記いずれの参照電解液材料（すなわち、ゲルまたはイオン交換樹脂）を用いるにせよ、参照電解液材料は、イオン選択性膜の適用前、「水和水」されている。

フランス特許第 2158905 号のものと同様である。

Genshaw 等への米国特許第 3856649 号および同一著者による Analytical Chemistry 45 巻 1782-84 頁所載の "Miniaturized Solid State Potassium Electrode for Serum Analysis" と題する論文には、カリウムイオン検出用の固体状態のイオン選択性電極が記載されている。このものは、ワイヤー上に、電導性の内部要素と（その表面部分にはカチオンとしてその内部要素のカチオン形を有し、またアニオンを有する塩がある）、その塩と密接しておりかつそのアニオンの水溶性塩を含む固体の親水性層と、そしてその親水性層と密接している疎水性層とからなり、これにより被覆イオン含有液中に電極を浸漬した場合前記親水性層は被覆イオン含有液と接触しないようになっている。この特許には、電極を、その製造過程で「水和水した」状態に維持することか重要であるとあり、その第 3 欄第 27-29 行には、「この水和水状態か、この発明の電極の適正機能によつて

重要であると思われる。」と記載されている。

前記 Genshaw 著の特許には具体的に明記されていないが、前記の論文に明記されておりかつ後記実施例で示すとおり発明等もこの種の電極の評価に際して見出したとおり、正確な再現性のある結果を得るためには、この種の電極は、製造長期間乾燥状態（すなわち相対湿度 40 - 50 % の大気条件下）で保存したのであれば、使用前に水和しなければならぬ。水和するには、電極を水溶液中に保存するか、またはイオン活動度の測定に使用する前に、水溶液中で予備調整することが必要である。これを行わないと、少なくとも電極が試料液によつて水和されるまでは、ネルンストの式に合わない結果となり後で述べる如く実質的にランダムな変動を示す。さらに、もし電極を「乾いた」状態ですなわち予備調整を行わない状態で用いて約 100 μ B 以下のオーダーの少量の試料液中のイオンを定量するなら、そのワイヤー電極を平衡状態にするのに必要なかなり量の水が吸収されるため、再現性のあるポテンシャルの読みが

これらの電極も、従来のガラス電極と同様な予備調整を必要とするであろう。

米国特許第 3900382 号には、酸素もしくは二酸化炭素電極としてかつイオン選択性電極として作用する小型電気化学的電極が記載されている。この特許の第 2 欄第 43 - 53 行には、各層は、電極の金属ワイヤー芯を各有機溶液中に浸漬し、次いで溶媒を蒸発することにより適用できるという趣旨の示唆があるか、これは同特許に 17 で示されている塩化ナトリウムと塩化ナトリウムと増粘剤とからなる「電解質層」については当らない。この層は「有機溶液」から得られるものではないからである。さらに同特許の第 4 欄、第 49 - 58 行には電解質層は水溶液であると明記されている。

この発明は、

(a) 乾燥させた内部参照電極と

(b) この参照電極に接触している疎水性のイオン選択性膜と

を備えた乾式操作可能なイオン選択性電極を提供

得られる前に現実のイオン濃度がかなり変化する。

したがって、Genshaw 等の「固体状態」の電極は、それ以前のものに比べ、電極の大きさおよび測定に必要な試料の量の点で相当な利点があるけれども、なお、湿潤状態で保存するかまたは使用前若干の期間水和させる（すなわち予備調整する）必要があるという欠点がある。

「イオン特異性測定電極」と題するイスラエル特許第 35473 号には、「導電性固体物質」すなわちグラフアイト（粒状または密実）と導電接触しているイオン選択性膜を有し、その導電性物質から電極のリード部を取り出しているイオン選択性電極が記載されているか、参照溶液やレッドツクスカップルについては記載も示唆もない。

米国特許第 3649506 号および同第 3718569 号には、電気化学的に活性な金属の表面層をもつた導体を、ガラスと前記活性金属のハロゲン化物との混合物からなる第一被覆で次いでイオン選択性ガラスの第二被覆で被覆した「固体状態」のガラス電極が記載されている。こ

する。

この発明のイオン選択性電極は、イオン濃度の測定に使用前、これを予備調整する必要がない。

参照電極は、金属/金属塩参照半電池であつても、乾燥させた単一層もしくは多層のレッドツクスカップル参照電極（後記の如く水性試料を適用すると同様に湿潤する）であつても、よい。この明細書で用いる「乾燥させた」なる語は後で定義する。

疎水性膜は、しかるべきキヤリヤ溶液に溶かした不活性イオンキヤリヤを分散含有する疎水性バインダーからなるのが好ましい。被検試料との接触面は実質的に平らなことが好ましく、それには、被検試料と接触すべき場所が予め定められた均一な厚みであるような疎水性膜が好ましい。電極は、場合によつては支持体を有していてもよい。さらにこの発明は、かような電極の使用法、すなわち電極が実質的に水和する前に電極のポテンシャルを読むことによる新規なイオン濃度の測定法を提供する。

液の電位差測定による分析用に設計したこの発明の新規イオン選択性電極は、構造が簡単で、しからべき低価格で製造容易であるため使い捨て可能であり、しかも経済上一回きりの使用が可能であるため、測定毎にイオン選択性膜は元のままであり、ひいては結果が極めて正確である。後で詳細に説明するが、この発明の電極は、いろんな方式、形、大きさに製造できる。

この発明を完全に理解するには、電極ドリフトの現象を理解しなければならない。電極ドリフトとは、イオン含有溶液と接触しているイオン選択性電極が感ずるポテンシャルの経時変動である。

電極ドリフトは、明らかにいろんな要因、たとえば時間の経過と共に被検溶液のpH値（一般には水）がイオン選択性膜を通過すること、このことにより被検液中のイオン濃度が電極の近傍のところで変動することなどによる。

イオン選択性電極はすべて多かれ少なかれドリフトするが、従来の電極では、これを予備調整してテスト条件下で通過すると思われるものに近い

平衡状態にすることにより、ドリフト現象を最少限にしている。このように、電極を用いる者がドリフトを起す要因を減ずることにより、テスト条件下でのドリフトを減じていたのである。してみれば、全く予備調整を施さないイオン選択性電極の使用は、深刻なドリフトを招き、通常は予備調整によつて達成される平衡状態がテスト条件下で達せられる以前には、イオン濃度の測定に使用不能であるようなポテンシャル測定値しか得られないであろうと誰しも考えるであろう。この発明によれば、如何なる種類の予備調整も施すことなく使用できるイオン選択性電極を製造できること、そしてその電極が示すドリフトは、場合によつては相当なものであることもあるが、これを補正して被検液中の特定イオンの濃度を正確にかつ再現性よく測定できることがわかつた。

この明細書中「乾式操作可能な」なる語は、使用前に「湿潤」貯蔵（すなわち水溶液中に保持）をしたり、予備調整（すなわち塩溶液中に浸漬）を施さなくても、水溶液被検液のイオン濃度の函数

であるイオン活動度を再現性よくポテンシオメトリ的に測定できるイオン選択性電極を記載するのに用いる。この語の意味するところは、「乾式操作可能な」電極は、これを予め水和させたり前記の平衡状態にしたりしなくてもポテンシャルの正確な再現性のある検知可能な測定値を与え、これを補正して被検水溶液中のイオン活動度ひいてはイオン濃度を求めることができるということである。この発明の電極の多くは、RH20%で貯蔵した直接に用いた場合ですら、乾式操作可能である。この語の用意的意味は、以下の記述および具体例からなお一層明らかになるであろう。

この発明の電極の個々の層に關し、この明細書中「薄い」ないし「薄層」なる語は、厚みが約1.25μ以下である層を記載するのに用いる。かような薄層は厚みが約0.25μ以下、特に約0.05μ以下のオーダーであるのが好ましい。

この明細書中、「乾式操作可能な」電極のイオン選択性膜の厚さに關し「予め定められた均一な」なる語は、その層の被検試料と接触させるべき場所

の厚み許容度を記載するのに用いる。この許容度は、そのような層をもつた電極が示すドリフトが補正できるなら、すなわち、電極を予備調整したり被検液中に長時間おいて被検液による調整を行つたりしなくても、再現性のある検出可能なポテンシャル測定値が得られ、その値から補正により、目的とする測定の許容誤差範囲内で濃度を求めることができるなら、充足されている。「予め定められた均一な」厚みをもたない電極は、ランダムなドリフトを示し、ポテンシャル測定値を補正しても直接イオン濃度を求めることができる結果は得られない。乾式操作に必要な厚みの均一性は、一般には、最厚の変動最大値が被検試料と接触させるべき膜の部分において20%以下でなければならぬ。

この明細書中で、この発明の電極の層に關して用いる「乾燥させた」なる語は、製造時にかような層を乾燥条件すなわち高温、低湿度等の条件に付し、充分量の溶媒ないし分散媒を除去して膜を、その上に上塗層を施す前に、乾燥条件で通常

解されている意味での非粘着性にすることによつて知られるかような膜の物理的状态を示すものである。この膜をいし分散膜を形成する乾燥とそれ、この発明の電極に「乾式溶媒」可能を付与する主たる一つの要因である。例えそうなるかという疑問は充分には解明されておらず、またこの発明の電極はいかなる作用機構によつても何ら限定されるものではないが、乾燥工程中に膜の損失を伴つて膜が収縮したことが、極端な低相対湿度すなわち20% RH またはそれ以下といった苛酷な乾燥条件下においてさえ、「乾燥させた」膜とこれに隣接上塗したイオン選択性膜との間の緊密な接触を確保するものと思われる。この点に關し、製造時の乾燥条件の相対湿度は、予想される使用条件との関連で選択決定するのが一般に適ましい。そのようにすれば、イオン選択性膜に最適な水和状態を達成できるであろう。だが、そのようにしなくても有用な電極を得ることかできる。この発明の電極のある種の乾燥させた膜のより具体的な条件および要件については後述する。

他の条件である。このようにして得られる膜は、イオン選択性膜適用前の参照電極層に必要な「乾燥度」を有する。

この発明の電極は、一般に変動係数が約10%よりも小さい値を測定値を与える。好ましい態様によつて製造した電極の場合はこの変動係数は約3%よりも小であり、かつ特に好ましい態様によれば約2%以下の変動係数を達成できた。変動係数とは、標準偏差を平均で割つて100を掛けたものである。平均とは、一連の多数の測定値の算術平均値すなわち測定値の合計を測定回数で割つた値である。標準偏差とは、一連の測定で得た各測定値と平均値との差を求め、各差をそれぞれ二乗し、二乗して得た値を合計し、測定回数で割り、そしてその結果を平方して得られる数のことである。

前述の如く、従来「固形状態」の電極と呼ばれていたものは、内部参照電極として、塩の水溶液、水和した塩、または塩含量ガラス膜のいずれかを含有することがイオン濃度の測定を行うのに必要であ

この明細書でいう乾燥させた膜の典型的なものは、次の条件下で膜を形成することにより得られる膜である。

(A) 約5ないし約9重量%のセラナンを含む溶液を約64 g/m²のレベルで適用し、これを次の条件で乾燥させる。すなわち、

(1) 約6分間4℃、50% RH の露点でヒートセットし、そして

(2) 約4分間21℃、50% RH で乾かす。

(B) 約5ないし約9重量%のポリビニルアルコールやポリアクリル酸2-ヒドロキシエチルを含む溶液を約64 g/m²のレベルで適用し、これを次の条件で乾燥させる。すなわち、

(1) 約6分間55℃、50% RH でヒートセットし、そして

(2) 約4分間35℃、50% RH で乾かす。

これらの乾燥条件は、絶対的なものではないが、参照電極層用のバインダーとして適切ないろいろな重合体マトリックスを用いて、この明細書に記載した型の乾燥させた膜を得るのに使用できる代

つた。これらの公知電極はいずれも、イオン濃度の測定に使用する前に、予備調整を行う必要があつた。この発明によれば、驚くべきことには、「乾燥させた」内部参照電極と予め定められた均一な厚みのイオン選択性膜とを有する電極を用い

ば、従来は予備調整を施した電極でしか達成できなかったレベルの精度でもつてイオン濃度のポテンシオメトリック測定を、外気条件下でしかも実質的な予備調整ないし湿潤貯蔵を何ら必要とせず

に、実施できることがわかつた。この発明のイオン選択性電極は、乾いた固状外観を呈し、かつたつた一膜（すなわち約50 μm 以下好ましくは約10 μm）の被検液でもつて正確な測定を実施できる。この発明の電極は使用前に予備調整する必要がなく、一般に5分以内で測定を実施でき、しかも価値が安く、一回きりの測定で廃棄できるため、使用による汚染を回避でき、新しい測定毎にイオン選択性膜の完全無欠性が保証されることになる。さらに、この発明のイオン選択性膜を用いる新規測定法によれば、迅速でしかも正確なイオ

ンの定値を行うことができる。

以下、この明細書中で一つの層を他の一つの層の上に「被覆」、「適用」または「塗布」として記載するが、これらの語は、一層の上に他層を被覆ないし沈着することならびに通常の塗布、浸漬または押出技法を用いて各層を層づみする実験の被覆操作を含む意味であることはいうまでもない。

この発明の乾式操作可能なイオン選択性電極は、

- (a) 乾燥させた内部参照要素と、
- (b) その参照電極と接触している疎水性のイオン選択性膜であつて被検液と接触させるべき部分が予め定められた均一な厚みであるものと、そして
- (c) 場合によつてはさらに支持体とからなる。

参照電極

溶液中のイオン活動度ひいてはイオン濃度の測定に有用な任意のイオン選択性電極におけると同様に、この発明の電極も内部参照電極を有する。内部参照電極は、一定の参照ポテンシャルを示すのであるが、この参照ポテンシャルに対して、イ

オン選択性電極と被検液との界面で発生するポテンシャルを測定するわけである。

この発明によれば、内部参照電極には二つのタイプがあり、いずれも有用な結果を達成するのに必要な一定の参照ポテンシャルを示す。有用な参照電極は、

- (1) 金属/金属塩電極 (第1図) および
- (2) レドックスカップル電極 (第2図)

である。

金属/金属塩電極

普通に用いられる内部参照電極は、金属をその金属の不溶性塩と接触させてなり、その不溶性金属塩が可溶性なわけに当該金属塩のアニオンを含む溶液と接触している。極めて普通に用いられるかような要素の一例は、 $\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{XMC1}^-$ (式中 XMC1^- は既知 Cl^- 濃度の溶液を示す) で表わすことができ、塩化銀被覆を施した銀ワイヤーからなる。このものはたとえ銀ワイヤーを既知塩素イオン濃度の水溶液中に浸漬することにより製造できる。カロメル電極、 $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$ は、

この型の電極の他の一例である。この型の内部参照電極は、大抵のパネル電極において、また既知のいわゆる「固状状態」の (Gonsbaw 等への前記米国特許においてそう呼ばれている) 電極において用いられている。既知の「固状状態」の電極においては、電解質溶液は、既述のとおり、水和したゲル、水和した PVA、疎水性イオン交換樹脂等からなる。これに対し、この発明の参照電極は、製造の間に乾燥され、そして予期できないことであるが、使用前に調整する必要がない。

この発明によれば、金属/金属塩参照電極は、金属の導電性層を公知の電極で用いられているようなその金属の塩の層と接触させたものと、その金属塩層と接触している乾燥させた電解質とを有する。

導電性金属層は、この明細書に記載する電極の構造中に方式と矛盾しない限り、かような電極に従来用いられていた周知の型の任意のしかるべき導電性金属からなることができる。特に有用な導電性金属としては、銀、ニッケル、白金および金、

のしかるべく薄い層がある。

導電性層と接触している塩層は、導電性層の金属と共に一定の界面電位を確立するものであれば、導電性層の金属の任意の不溶性塩から実質的になることができる。かような層は、周知でありかつ前記の特許その他の刊行物に詳しく記載されているが、一般には当該金属の酸化生成物である当該金属の塩、たとえば AgCl 、 Hg_2Cl_2 等からなる。この発明の特に好ましい態様では、前記周知の Ag / AgX (式中 X は S^{--} 、 Cl^- 、 Br^- または I^- で n は 1 または 2 である) なる界面を用いて参照電極のポテンシャルを確立する。この型の電極要素は、いろいろな周知技法を用いて製造できる。一例をあげれば、銀の層をワイヤー、箔または支持した薄膜として溶融ハロゲン化銀中に浸漬することにより製造できる。この発明の好ましい態様にあつては、後記する型のしかるべき支持体、好ましくは半導性フィルム上に銀を真空蒸着し、次いでその銀層の表層を化学的にハロゲン化銀にかえることにより、前記の銀/ハロゲン化銀カップルを作成

する。一般に金属を化学的に金属ハロゲン化物に
加える技法としては、金属（この場合には鉄）の
表面を、形成したいハロゲン化物と同一のアニオ
ンを有する塩の溶液に、所望の化学反応が起るの
に充分な時間、充分な温度で接触ないし照光する
方法がある。この種の化学反応に必要で代表的条
件は既知であるが、簡単でかつ好ましい技法を
後述の実施例に例示する。かような状態を製造す
る他の有用な技法は、米国特許第3591482
号、同第3502560号および同第3806439
号に記載されている。これらの特許に記載された
技法は、いずれも主としてワイヤー電極の製造を
目的とするものであるが、その技法を重合体支持
体フィルム薄膜上に担持した電極の製造に転用す
ることは当業者に容易であろう。別法としては、
ハロゲン化銀の晶状の層を銀膜上に適用してもよ
い。もつとも銀とハロゲン化銀の間に適正な接触
が維持されることを条件とする。以下余白

金属/金属塩界面における金属層と金属塩層と
の厚さの比は実質的に任意であるが、充分に緻密
な金属塩の層を保證する好ましい態様においては、
不溶性金属塩層の厚みを導電性金属層全体の厚み
の10%以上とするのが好ましい。真空蒸着した
銀膜の表面をしかるべき塩にかえるこの発明の好
ましい態様においては、銀膜の厚みの約10%ない
し約20%を化学的交換技法により塩層にかえる。

この発明の金属/金属塩参照電極における第二
の構成要素は、電解質層からなる。この発明の好
ましい態様においては、この電解質層は、乾燥さ
せた親水性層である。

この発明の乾燥させた電解質溶液は、塩と共に
固形液になつている親水性バインダーからなる。
好ましい態様によれば、この塩のアニオンは金属
塩層の塩のアニオンと共通であり、そしてこの塩
のカチオンの少くとも一部は測定すべきイオンと
同一である。

この明細書でいう「乾燥させた」親水性電解質
溶液は、米国特許第3856649号記載の水和し

たポリビニルアルコール塩と明確に相異なる。こ
の発明の「乾燥させた」参照溶液は、塩およびし
かるべき親水性重合体バインダーをそれらの塩お
よび重合体用の溶媒に溶かした溶液の乾燥残液か
らなる。

この区別は、この発明の電極の製法および使用
法についての後記記載によりなお一層明確になる
であろう。

「乾燥させた」参照電解質溶液用のバインダー
は、密着した導電性のある連続層であつて、電解
質層の塩と、また被覆によつて層を形成するなら
イオン性塩および重合体バインダー両者の溶媒系
と混和性であるものを形成するのに適切な任意の
親水性物質からなることができる。この型の好ま
しい物質は、ポリビニルアルコール、セラチン、
アガロース、脱イオン化セラチン、ポリアクリル
アミド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸
ヒドロキシエチル、ポリメタクリル酸、ヒドロ
キシエチル、ポリアクリル酸等の親水性の天然お
よび合成重合体フィルム形成物質である。これら

の物質中特に好ましいものは、セラチン（特に脱
イオン化セラチン）、アガロース、ポリビニルア
ルコールおよびポリアクリル酸ヒドロキシエチル
のような親水性コロイドである。

イオン性塩の残留溶媒が「乾燥させた溶液」中
に若干残つて重合体層内の電解質層導度に寄与す
るに相違ない。したがつて、残留溶媒が全く無く
なるように塩を完全に乾燥してはならない。一般
例としては、水が溶媒である場合は、残留水は、
「乾燥させた溶液」の全重量の約20%未満、好
ましくは20%未満の有意量特に好ましくは1%な
いし2%であり、そして「乾燥させた」電解質は
非粘性である。水以外の溶媒の場合も同様の残
留溶媒レベルが望ましい。

重合体バインダー溶液中に溶かすイオン性塩は、
電極の金属/金属塩部分の組成によつて定まるで
あろう。たとえば、不溶性金属塩としてAgClを
用いたカリウム選択性電極の場合は、塩化ナトリ
ウム等も使用できないことはないが、論理上塩化
カリウムを選ぶべきである。同一構造の塩でナ

トリウムイオンを測定する場合には、塩化ナトリウムが相対であろう。すなわち、塩は、一般に、アンモニウム、アルカリ金属およびアルカリ土金属を並びに塩が応答するその他任意のしかるべきカチオンから選んだカチオンを有し、かつアニオンとしては金属塩の組成によりハロゲンまたは硫酸を有する水溶性塩であろう。これらのアニオンの導電性金属塩は通常水に不溶である。

重合体バインダーおよびイオン性塩用の適当な溶媒は、主としてそれらの重合体および塩の種類による。一般には、それらの塩および重合体を溶かす極性溶媒でよい。すなわち、水はポリビニルアルコールやゼラチンのような親水性物質用の好ましい溶媒である。

「乾燥させた」電解質層厚みにより電極の応答特性がある程度決まるから、一般には、「乾燥させた」層をどちらかといえば薄くするのが望ましい。約0.0025 μ ないし約0.013 μ の乾燥厚さの層が有用であることがわかった。好ましい厚さは約0.005 μ である。もちろん、電極の応答特性が

重要でない場合には前記の厚みを広範囲に変化でき、その上限および下限は、当業者の技術常識および出来上った電極の使用条件によつて定まるであろう。

「乾燥させた電解質層」内におけるイオン性塩の濃度もまた、所望の応答時間特性に重合体の使用量により、広く変化し得る。バインダーレベルが約2.4 g/m^2 ないし約10 g/m^2 である好ましい範囲においては、塩濃度は約1.40ないし約2.5 g/m^2 であることができる。塩濃度がこのレベルより下の場合には、電極ドリフトが問題になることがあり、またこのレベルよりも上の場合には、塩の塗布が若干困難になる。もちろん、ドリフトがあまり問題でなく、実質的に厚めの層を用いる場合とか、または塗布以外の技法によつて層を作成する場合には、前記範囲外の塩濃度も使用できる。一般には、膜中全固形分の約30ないし約50重量%の塩濃度が好ましい。

参照電極を、一層の上に他の一層を塗布することにより製造する場合には、製造の際の塗布溶液

中に界面活性剤ないし塗装助剤を配合するのが望ましいことがある。かような添加剤は、一般に非イオン性であるべきであり、その組成がどのようなものであれ、各電極層界面に存在する一定の電位差を変更するようなイオンを含んでいてはならず、かつ電位差測定に対し不活性であるのが好ましい。もちろん、各界面における電位差を変更するような添加剤を用いた場合には、2個の同一イオン選択性電極を用い、一方は既知イオン濃度の溶液に他方は未知のテスト溶液に接して、それらの電極の読みを対比する示差測定法を用いることにより、前記変更はこれを補正することが可能である。前記の目的に対し有用であることが判明した物質の中には、サポニンのような天然の界面活性剤、ポリエチレングリコールのような合成物質およびOlin Mathieson社から Surfactant 10Gという商品名で市販されている物質がある。この型のその他の有用な物質としては、Rohm & Haas社が市販しているTX-100、TX-405等のようなオクテルフエノキシポリエトキシエタノール類がある。

別の態様によれば、有用な金属/金属塩（特にAg/AgX）参照電極要素は、写真フィルムの製造に常用される技法を用いて製造できる。

かような操作によれば、金属（すなわち銀）および金属塩（すなわちハロゲン化銀）の一方または両者は、しかるべきハロゲン化銀写真乳剤を塗布し、所定の処理を施すことにより製造できる。たとえば、有用なハロゲン化銀層は、真空蒸着した銀層に、通常の細粒塩化銀-ゼラチン乳剤を、ゼラチン0.054ないし0.54 g/m^2 そして塩化銀として銀1.16ないし1.83 g/m^2 のカバレジで塗布することにより製造できる。かような電極は、塩素イオン標準溶液を用いて調べたところ、ネルンストの式に実質上一致する応答を示した（すなわち、傾きは約59 mv/1桁）。

前記如くしてハロゲン化銀層をオーバーコートできる有用な銀層は次のようにして製造した。すなわち、ポリエチレンテレフタレート支持体に細粒塩化銀-ゼラチン乳剤の層を通常の写真フィル

μ製造技法により、塩化銀として銀2.02 g/m²そしてゼラチン95 mg/m²のカパレジで塗布した。次いでその塩化銀層を、Kodak Developer D-19として知られている標準的な白黒現像液中で室温白光条件下で5分間現像した。この層を充分水洗し乾燥した後、前記の如く塩化銀乳剤でオーバーコートした。この電極試料の標準塩素イオン溶液に対する応答は満足すべきであつた。

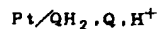
有用な電極はまた、金、銅およびニッケルの蒸着層上に塩化銀乳剤を塗布することにより、また細粒臭化銀乳剤を用いて金属塩層を作成することにより、得ることができた。

酸化還元電極

この発明の実施に有用な第二の型の内部参照電極は、いわゆる酸化還元電極（以下レドックス電極という）である。レドックス電極は公知であつて、一般には同一化学種の2つ異なる酸化状態のものを含有する溶液中に浸漬している不活性金属ワイヤーからなる。かような電極の一例は、第一および第二鉄イオンを含有する溶液中に浸漬して

いる白金ワイヤーからなるものである。この電池は、 $Pt/Fe^{++}, Fe^{+++}$ と略記できる。電極反応は $Fe^{+++} + e^- \rightleftharpoons Fe^{++}$ である。2つの異なる酸化状態で存在する有機分子を用いてもレドックス電極を作成できる。最も広く用いられているこの型のものは、いわゆるキンヒドロソル電極であつて、この場合レドックス系は

であり、電池は



と略記できる。この型のレドックス電極もこれを「固相状態」に作成し、この発明のイオン選択性複合電極の内部参照電極とすることができる。また、かような電極は、溶液中の全イオン濃度の測定において、標準カロメル（すなわち $Hg/HgCl_2$ ）電極のような通常の外部参照電極の代りに、外部

参照電極として使用することもできる。米国特許第3730868号には、かようなレドックス電極も記載されている。

この発明のレドックス電極は、

(a) 固体の導電性層を

(b) レドックスカップル

に接触させてなる。レドックスカップルは、これを導電性層中に溶解ないし分散させてもよいし、またはこれをしかるべきバインダー中に溶解ないし分散させて別個の固層となし、その固層を導電性層と導電接触させてもよい。

導電性層

レドックス参照電極の導電性層は、導電性物質すなわち導体（当業界で通常理解されている意味での固体）からなる。もちろんのことであるが、導電性物質は、レドックス組成物と、電極の作製に必要な所望のかつコントロールされた方式ですなわち安定な参照ポテンシャルを確立するように反応する以外の相互反応をおこしてはならない。カーボン、白金、金およびニッケルのような不活

性導体を用いて有用な結果が得られた。導体は、レドックスカップルと不安定な電気化学的またはその他望ましくない相互反応を起さないように選択する限り、任意のものでよい。特に有用な導体は、後で詳記しかつ実施例からわかるとおり、カーボン（特に粒状カーボン）である。

カーボンの場合における如く、不活性導体がバラバラの導電性粒子の形である場合には、ある種のバインダーないしマトリックスによりかような粒子を固層内で導電的接触に保持する必要があることがあふ。バインダーは、緊密な粒子対粒子の溶解および導体とレドックスカップルとの導電接触を与える任意の物質であることができる。かようなバインダーは、比較的低濃度の親水性重合体たとえばゼラチン、ポリビニルアルコールやポリビニルピロリドンからなるのが一般的である。だが、シリコーンゴムのような疎水性重合体をバインダーに用いることも可能である。どのようなバインダーを用いるにせよ、導体とバインダーとの比を充分高くし、それにより層の抵抗が低くなり

適正な電導度が保証されるようにしなければなら
ない。これは、導体とバインダーとの重量比を約
1 : 1 ないし約 3 : 2 とすることにより達成でき
る。

レドックスカップル組成物

レドックスカップル組成物は可溶性レドックス
カップルから成りそして電極が浸潤されかつレド
ックスカップルの少くともある部分が溶解し導体
と接触するような時間まで組成物を固体形状に保
持する何らかの手段が必要である。この為のその
他の手段は一般に、ある種のマトリックス若しく
はバインダ又は、固溶液若しくは分散液としてレ
ドックスカップルを含むその他のマトリックス若
しくはバインダから成る。

本発明のレドックスカップルは既述のごとく酸化
状態の異なる一対の同一化学種（通常はイオン）
から成る。

本発明の参照電極のフォーマルポテンシャル即
ちある特定のイオン強度における還元及び酸化成
分の等しい濃度でのレドックスカップルの電氣的
ポテンシャルは

- (1) あるレドックスカップル及び
- (2) 酸化成分活動度と還元成分活動度との比

により定まる。

本発明の好ましい態様により、酸化成分と還元
成分との比（即ちある酸化状態の物質とその他の
酸化状態の物質とのモル比）は約 1 である。当然
のことながら本願明細書記載の電極を用いて行い
測定の際に依存してこの比は非常に広範囲に可変
である。

試料電極で電極が浸潤される時、レドックスカ
ップルは、導電性層との間に安定な界面を形成し、
安定かつ再現性のあるポテンシャルを確立できね
ばならない。即ちレドックスカップルは電位差測
定回路が閉じた時一定の様式で導電性層と電子を
交換できねばならない。導電性層とレドックスカ
ップルとは共働して、レドックスカップルと導体
との早い電気化学的交換反応においてレドックス
化学ポテンシャルを生じる。一定のポテンシャル
を確立するこの能力を、レドックスカップルと導
電性層との「適合性 (compatibility)」として
この明細書で参照する。所定の導体でそのような
一定のポテンシャルを容易に確立するレドックス
カップルを導体と「適合性 (compatible)」が

あると言う。

好ましい態様に従つて当然のことながら保存性
のよい電極とする為にカップルの酸化及び還元型
は所望の保存時間の間安定であらねばならない。

本発明の首尾よい実施に特に有用であることが
分つているレドックスカップルには、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ のような第Ⅱ / 第Ⅰ鉄イオンカップル及
びコ (テルピリジル) $_{2}^{+3} / \text{コ (テルピリジル)}_{2}^{+2}$
（テルピリジルは 2,6-ジ-2'-ピリジルピリジ
ンである）のような第Ⅱ / 第Ⅰコバルトカップル
がある。

適合性導電性層と電子を交換することができそ
して有用な保存性を提供する為に空気酸化に対し
十分安定であるレドックスカップルは本発明の首
尾よい実施に有用である。

レドックスカップルをマトリックス又はバイン
ダを用いることなく固層として直接導電性層へ適
用できるけれども、多くの有用なレドックスカッ
プル高い溶解度及びこの型の物質を固体形状（即
ちたとえば結晶等）で導電性層へ適用する際の困

離から、レドックスカップルを適切に多孔性であるか又は水浸透性バインダ又はマトリックス中の分散液又は母液として適用することが一般に望ましい。

レドックスカップル用の好ましい水浸透性マトリックスはゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン等のような親水性コロイドから成る。このコロイドは特に次の(a)及び(b)のようであれば非常に好ましい。

(a) 十分に硬化又は架橋しコロイドと接触しうる水によりその実質的な溶解が防がれていること及び

(b) 導電性金属層との電解質的接触を可能にする程の十分に親水性であること。

前述のごとく、多孔質の故に湿润可能であり又はこの多孔質の故にレドックスカップルの粒状部材間の導電接触を可能にする疎水性物質の非常に多孔性の層を用いることも可能である。かくして酢酸セルロース又は85/10/5ポリ(n-ブチルメタクリレート-コ-2-アクリルアミド-

2-メチルプロパンスルホン酸-コ-2-アセトアセトキシエチルメタクリレート)のような疎水性物質の水浸透性で非常に多孔質層をレドックスカップルのバインダ又はマトリックスとして使用することができる。

レドックス参照電極は一般に二層配置(即ち不活性導体の固層が上に重ねた固体乾燥レドックスカップル層と導電接触している)で作成するけれども、不活性導体とレドックスカップルとの双方を単一層へ配合し有用な電極が得られることも分つている。単一層の場合には、合体層のレドックスカップル層に関連して前記した型の親水性マトリックスを用いることが好ましい。しかしながら疎水性バインダも有用である。単一層参照電極の例は以下の例に記載する。

それらの作成及び使用の技法は、本明細書記載の二層又は二重層電極の作成と同一である。

イオン選択性膜

前記内部参照電極のいずれを使用するときでも、イオン選択性膜は積層、コーティングまたは他の方法でその上に直接適用される。この発明を効果的に実施するためには、イオン選択性膜は製作時に適用して、少なくとも試験溶液と接する領域においてイオン選択性膜と隣接する参照電極の表面とを密接にかつ均一に確実に接触させて「乾式操作可能な」電極を得ることが重要である。イオン選択性膜と乾燥させた内部参照電極との製作時のこのような緊密な接触は、イオン選択性膜と試験溶液とが接触するとほとんど直ちに応答する参照電極-イオン選択性膜の界面を生成する。

この発明に有用な型のイオン選択性膜を記載する特許および刊行物のうちで、次のものがある：

米国特許第3562129号、同第3753887号、同第3856649号；

英国特許第1375446号；

ドイツ国特許公開第2251287号；

Morf. W. E., Kohr. G. および Simon. W. .

" Reduction of the Anion Interference in Neutral Carrier Liquid - Membrane Electrodes Responsive to Cations " , Analytical Letters, Vol. 7, No. 1, pp. 9-22 (1974) ;

Morf. W. E. , Ammann. D. , Pretsch. E. , および Simon. W. . " Carrier Antibiotics and Model Compounds as Components of Ion - Sensitive Electrodes " , Pure and Applied Chemistry , Vol. 36, No. 4, pp. 421-39 (1973) ;

Ammann. D. , Pretsch. E. , および Simon. W. . " Sodium Ion - Selective Electrodes Based on Neutral Carrier " , Analytical Letters Vol. 7, No. 1, pp. 23-32 (1974) ;

Cattrall. R. W. , および Freiser. H. , Anal. Chem. , 43, 1905 (1971) ; および

James. H. , Carmack G. , および Freiser. H. . Anal. Chem. , 44, 856 (1972) .

よく知られたこの型の膜は、一般にその中に分散したイオンキャリアをもつ不活性な疎水性バインダまたはマトリックスを含む。イオンキャリ

ヤは膜に選択性を付与する。キヤリヤはキヤリヤ溶媒中に溶けていて膜中の適切なイオン移動度を提供する。また、キヤリヤ溶媒は膜のバインダーに対して可塑剤として作用する。

この発明のイオン選択性膜に使用するバインダーには、十分な透過性をもつてイオノフォアおよびイオノフォア溶媒とともにそれを隔切る見掛けのイオン移動度を生ずる薄いフィルムを形成できる疎水性の天然または合成の重合体が含まれる。詳細には、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン（とくに芳香族ポリウレタン）、塩化ビニルと塩化ビニリデンとの共重合体、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリ酢酸ビニル、シリコーンエラストマー、ポリビニルアルコールの共重合体、セルロースエステル、ポリカーボネート、塩化ビニルのカルボキシル化重合体ならびに有用であることがわかつているこのような物質の混合物および共重合体である。イオンキヤリヤとキヤリヤ溶媒を含むこのような物質のフィルムは、ふつうの

フィルムコーティング法またはキャスト法を用いて製造でき、そして実施例に示されているように、内部参照電極またはある適当な中間層上に直接にコーティングおよびフィルム形成することにより、あるいは別個に形成しかつそれに接合することにより形成できる。

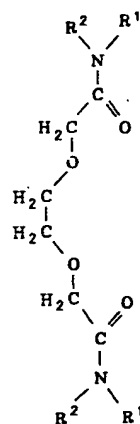
イオン選択性膜に使用するイオンキヤリヤは、一般に所望の特定のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオンまたは他のイオンとそれ自体優先的に連合または結合できる物質である。イオンがキヤリヤと連合するようになる仕方は完全には理解されないが、一般に配位またはイオン交換による立体的捕捉現象の錯化であると考えられる。適当なイオンキヤリヤは、下により詳しく説明する。

特定のイオンに対する電極の選択性はイオンキヤリヤの化学的性質によるので、希望しないイオンキヤリヤとして異なる化学的成分を使用すると異なるイオンに対して特異性であるイオン選択性電極に使用するための異なる膜が得られる。

このような成分の例は多数あり、抗性物質であるとし知られているそれらのいくつかには次のものがある：

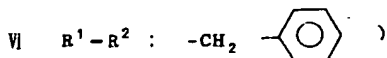
- (1) バリノマイミン、カリウム選択性（ナトリウム以上）、この発明に従って導成された膜に 1.0^{-4} 程度のカリウムイオン選択性と 10^{-2} 程度のアンモニウムイオン選択性（ナトリウム以上）を付与するイオンキヤリヤ；
- (2) 膜をリチウム、ルビジウム、カリウム、セシウムまたはナトリウムに対して選択性とする種々の構成の環式ポリエーテル；および
- (3) バリノマイミンに類似するイオン選択性をもつ他の物質、たとえばバリノマイミン群の他の物質、テトララクトン、マクロリドアクトン（モナクテン、ノナクテン、ジナクテン、トリナクテン）、エンニナクテン群（エンニナクテン A、B）、シクロヘキサデカペプチド、グラミシジン、ニゲリシン、シアネマイシン、ニスタチン、モノンシン、アンタマニドおよびアラメチン（環式ポリペプチド）。

また、次式の物質の 1 種または混合物も使用できる：

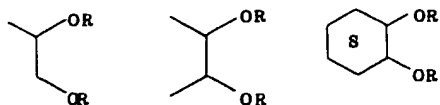


（ただし式中、

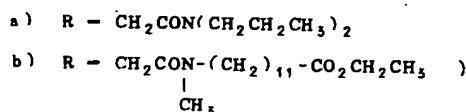
- I R¹ : -CH₃
- R² : -(CH₂)_n-COO-CH₂-CH₃
n = 1 ないし 10
- II R¹ : -CH₃
- R² : -(CH₂)₆-CH₃
- III R¹-R²: -CH₂-CH₂-CH₃



また、次の構造式の化合物は、イオノフォーアとして有用である：



(ただし式中



Glizzi, M. , Pretsch, E. , Simon W., Borowitz, I. J. . Weis, L. . *Helv. Chim. Acta*, 58 , 1535 (1975) に記載されている。

多数の他の有用な物質は前記刊行物および特許、ならびにこの主題に関する他の文献に記載されている。

キヤリヤ溶媒は、もちろん、膜のバインダーと相溶性であり、キヤリヤに対する溶媒でなくてはならない。この発明の構造において、2つの他の特性が最も望ましい。1つはキヤリヤ溶媒は十分に親水性であつて、それに適用する水性試料で膜

を急速にぬらして、試料と膜との間の界面を確切
るイオンの移動を許すことである。別法として、
膜と接する試料とキャリヤとの間の接触を改良す
る適当な非防害性表面活性剤の作用により、キャ
リヤを親水性としなければならない。

他の高圧に望ましい特性は、キヤリヤ溶媒は水に十分に不溶性であつて、以後説明するように膜の表面と接触した水性試料中に有意に移動しないということである。一般に、水中への溶解性の上限は約 4.0 g/l であり、好ましい限界は約 1 g/l 以下に存在する。これらの限界内で、バインダーとも相溶性であるイオンキヤリヤに対する溶媒の実質的に任意のものを使用できる。前述のように、もちろん溶媒はバインダーの可塑剤であることも好ましい。また、キヤリヤ溶媒は実質的に非揮発性であつて電極に延長した貯蔵寿命を与えることが望ましい。有用な溶媒のうちにはフタレート、セバケート、芳香族および脂肪族のエーテルおよびアジペートがある。以下の実施例 8 に示すように、特定の有用なキヤリヤ溶媒の例はプロモフェ

ニルフェニルエーテル、3-メトキシフェニルフェニルエーテル、4-メトキシフェニルフェニルエーテル、ジメチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフェニルホスホネート、ビス(2-エチルヘキシル)フタレート、オクチルジフェニルホスフエート、トリトリルホスフエートおよびジブチルセバケートである。このクラス内でとくに好ましいものは、イオンキャリアとしてバリノマイシンを使用するカリウム電極に対するプロモフェニルフェニルエーテルである。多数の他の有用な溶媒は前記参考文献に詳述されており、これらの参考文献はイオン選択性膜の製造について記載しており、ここに記載する型の電極の組み立てを許すこれらの膜の任意のものをこの発明の実施において有効に使用できる。

膜中のキャリア溶媒の濃度も一定の膜の成分とともに大きく変化するであろうが、約1:1~約5:2のキャリア溶媒対バインダーの重量比は有用な膜を提供する。膜の厚さは下に多少より詳しく説明するように電極の応答に影響をおよぼすで

あろう。この層の厚さは約0.125μ以下、好ましくは約0.025μ以下に維持することが好ましい。より詳しく後述するように、イオン選択性膜の厚さの均一性はここに記載する型の電極の最適利用において重要な役割を演ずる。したがって、貯蔵可能性と応答時間の短いことにおいて最大の利益を得ようとする場合、イオン選択性膜は上に規定したように比較的均一であるべきである。

支持体

好ましい態様に従うと、この発明のイオン選択性電極は支持体を含み、この支持体は直接にまたはある介在する緩衝改良層により以後詳述する電極の他の必要な部分を支持できる任意の材料からなることができる。したがって、支持体はセラミックス木材、ガラス、金属、紙、または注形、押出しもしくは成形したプラスチックもしくは重合体物質などからなることができる。支持体はその上に横たわる電極の成分を支持でき、不活性であり、すなわち、たとえばコントロールされない方法で上に横たわる物質の1つと反応することによ

り観測される指示ポテンシャルを妨害しないかぎり、支持体の組成は重要ではない。多孔質物質、たとえば木材、紙またはセラミックスの場合において、上に横たわる電極成分を適用する前に孔を密封することが望ましいことがある。このようなシーリングを形成する手段はよく知られており、さらに説明することはここでは不必要である。電気絶縁支持体は好ましいが、後述するように、多目的に役立つ金属の伝導性支持体は等しく有用であり、事実電極の構造を簡素化しうる。

この発明の高度に好ましい態様によれば、支持体は絶縁性重合体物質のシートまたはフィルムからなる。種々のフィルム形成重合体物質、たとえばセルロースアセテート、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリカーボネート、ポリスチレンなどはこの目的によく適する。重合体の支持体は任意の適当な厚さ、典型的には約0.05~約0.5μであることができる。同様に他の前述の物質の薄い層または表面も使用できる。このような層の形成法は技術分野でよく知られている。

ある場合において、分離した明確な支持体を形成する必要はない。このような場合は電極の1または2以上の層が十分な機械的強さを発揮して電極の残りの部分を支持するときに起こる。たとえば、金属/不溶性金属塩層を内部参照電極として使用するとき、金属層は自己支持性フォイルの形であることができる。この金属フォイルは支持体、内部参照電極の一体部分ならびに電極の接点として作用する。

電極の製造

先行技術のソリッド・ステート電極は、出発材料として導線を使用し、この導線を連続的に一般的に個々の仕上げ電極層の成分の高度に粘性な溶液に浸漬して球根状多層「ソリッド・ステート」電極を構成することによつて、普通に製造されている。たとえば、米国特許第3856649号参照。あるいは、米国特許第3649506号に示されているように、イオン選択性ガラスの個々の層は導電性針金の先端に適用される。これらの場合のいずれにおいても、生じたイオン選択性膜は、イオン活動度を測定すべき水溶液と接触させようとする領域が比較的不均一な厚さである。

米国特許第3856649号（第2欄第1～3行）には、同様な多層ソリッド・ステート電極は非導電性支持体の金属化フィルムまたは金属フォイル上のようにシートまたはウェブの形状で製造できるであろうという示唆が存在するが、このような電極の証明は存在せず、ここに記載する均一層構造の注意して製造した電極の独特かつ新規な

ことからなる。別法として、層間の緊密な接触が達成されかつ維持され、そしてイオン選択性膜の厚さの均一性が得られるかぎり、各層は積層できる。

任意の特定のイオン選択性電極の製造において内部参照電極に適用しなければならない特定の乾燥条件は、電極の層の組成、使用する特定のバインダー、層を形成するのに使用する溶媒または分散媒体に依存して大きく変化することはもちろんであり、そしてこれらを熟練者は容易に決定できるであろう。典型的な条件は後述の実施例においてそこに記載する組成物の層について説明されている。

種々の電極層のコーティングは、ここに記載する電極の独特に簡単なしかも効率よい製造法を提供する。よく知られた技術を用い、高度に正確な層の組成、乾燥度および層の厚さ、これらはここに記載する電極を効果的に製造するためきわめて重要であるが、これらを提供する非常に注意してコントロールされた条件の下で種々の層を折出

特開昭52-142584(19)

貯蔵および使用特性についての認識が確かに存在しない。針金電極の構造はこの発明の範囲にはいる。しかしながら、このような電極を製造するとき、後述する新規な測定法において望ましくない結果を与えるかもしれない層の厚さの不一致などを（ここに記載する許容範囲内に）減少するように注意を払わなければならない。

この発明の電極は、ふつうの方法で種々の個々の層を順次コーティング、積層または他の方法で適用することによつて製造する。

したがって、金属/不溶性金属塩参照要素電極を製造する典型的な方法は、不溶性金属塩の層を非導電性支持体または金属フォイル上のコーティングの形の適合性導電性金属の層に化学的に変えるかまたは他の方法で該層へ適用し、この金属塩層を電解質溶液の層でオーバーコーティングし、このように適用した層を乾燥させて溶媒を除去し（上の「乾燥させた」の定義参照）、そして引き続いてイオン選択性膜の成分の溶液をオーバーコーティングし、乾燥させて完全な電極を形成する

できる。電極が柔軟な支持体上に製造される場合、平らなまたは実質的に平らな形状で通常行うコーティングによりいつたん製造されると、電極は切断、曲げなどにより何とんど任意の形状にすることができ、これによりイオン選択性膜を試験溶液と接触できる。後述するように、電極を使用する好ましい技術は、試験溶液の滴（約50μLより少量）をイオン選択性膜に適用することによる実質的に平らな形状である。

使用において、液体の電位差測定分析は2つの前述の電極を第4図に描いた型のフレームに間隔を置いた関係で設置することによつて実施できる。図示されているように、フレーム20は平たん部材22の形であり、これは自動処理装置とともに使用するとき積み重ねと貯蔵が容易となる。2つの長方形の空どうは平たん部材22の底表面23内に形成されていて、破線で示す2つの同様に成形された電極24、26を間隔を置いた関係で収容しかつ支持する。電極24、26は構造が同じであり、第1図または第2図のいずれかに示す型

である。第1図において1は支持体、2は金属、3は不溶性金属塩、4は参照電解質そして5はイオン選択性膜を示し、一方第2図において11は支持体、12は導電性層、13はレッドックスカップル層そして15はイオン選択性膜を示す。フレームは非導電性材料、好ましくはプラスチックで製作されていて電極をお互いに電気的に隔離する。

平たん部材22の上表面30に、孔32および34が形成されていて電気メーター40のリード線36および38をそれぞれ電極24および26の導電層に電気的に接触させることができる。電気メーターのリード線36および38と電極24および26の導電層または金属層との間の電気的接触を促進するため、電極の上層(すなわち、第1図の態様においてイオン選択性膜、参照電解質および不溶性金属塩、あるいは第2図の態様においてイオン選択性膜およびレッドックスカップル層)は孔32および34付近において電極構造中に存在しないことが望ましい。

また、部材22の上表面30中には、円形の孔

AおよびBが形成されており、それらは各電極の真上に存在し、イオン選択性膜と連絡する。これらの孔を通して参照液体と試験液体の単一の滴を電極と接触させる。表面30を横切る滴の拡大を防ぐため、孔AおよびBを広げて境界のヘリで傾斜表面をつくる。

電位差測定において要求されるような、孔AおよびB上に位置した液状滴間のイオンの動きを可能とするため、「ブリッジ」を孔AおよびBの間に形成する。このようなブリッジは孔AおよびBの間の表面30に形成されたみぞ42の形である。好ましくは、みぞ42はイオンの移動を促進することができる表面活性剤でコーティングする。フレームのプラスチックが疎水性であるとき、適当な表面活性剤の例は「トリトンX-100」、ローム・アンド・ハース社製のオクチルフェノキシポリエトキシエタノール、または「オリン(Olin) 10G」、オリン・マチエソン(Olin-Mathieson)社製のノニルフェノキシエタノールである。次いで、滴は毛管作用のため一緒に流れて接合部をつ

くるであろう。別法として、みぞ42をイオン多孔性物質でコーティングできる。このイオン多孔性物質は、たとえば、バインダー、増粘剤とポリカーボネートまたはポリアミドのような物質からなり、この物質はアトマイズドシリカまたはガラス粉末と混合されている。

さて、第5図の断面図について説明すると、参照液体の滴50と試験液体の滴51はそれぞれ孔AおよびB上に付着させ、滴は電極24、26のイオン選択性膜上を広がる傾向がある。削減しないと、これらの滴からの液体は電極のヘリから流れ下り、これにより種々の層を短絡する。これは誤まつた電気メーターの読みを生成するであろう。このような流れを削減するため、エンドレス環状みぞ52を平たん部材22の下表面23に形成し、このような環状みぞは孔AおよびBを取り囲み、電極収容空どうりに位置する。みぞの内側レース58により形成されたプラットフォーム56は電気表面から多少(たとえば0.25mmの距離)引つ込んでいる。この構造の効果はプラットフォーム

56と電極のイオン選択性表面との間にメニスカスを生成することであり、このようなメニスカスは液体が表面張力効果のため電極のヘリへ向かつてさらに流れるのを防ぐ作用をする。流れを凸面にする効果的な拘束を与えるため、環状みぞは少なくとも0.025mmの最小幅をもつこと、そして内側レースのヘリ59は鋭く形成することが好ましい。別法として、環状みぞを接着剤の環状ストリップと置き換えることができる。約10マイクロリットルの滴体積に対してプラットフォーム56の典型的表面積は、孔AおよびBの直径約2.0mmと環状みぞの内径約5.0mmで典型的には規定されるように、ほぼ20平方ミリメートルである。

塗料、可塑剤などのような他の添加剤は、電極の層または成分の機能を妨害しないかぎり、必要に応じて層に加えることができる。

後述する疎水性膜の層は一般に親水性参照電極上に直接コーティングするので、ここに記載する電極のある態様では、これらの2層間の接着の間

題が時々起こることが完全には予測されないことはない。このような場合において、参照電極と疎水性膜との間に薄い接着改良層または下塗り層を加えることは有用であろう。このような層は膜と内部参照電極との間の伝導性接触を妨害しないこと、そして参照電極に確立された固定ポテンシャルを妨害しうる物質が導入されないことを確保するように注意をもちろんしなければならぬ。

電解質層は、電極が乾式操作可能である場合、上に積たわるイオン選択性膜を施す前に、乾燥させることが重要である。疎水性イオン選択性膜を、先行技術が示唆するようにまだ湿っているかまたは完全に水和している参照電極上に施すと、電極を周囲条件で貯蔵するとき、参照電極中に存在する水は電極から移動して出るであろう。電解質層は親水性すなわち水膨潤性であるので、それからの蒸発のさい電解質層は明らかに収縮するが、これに対してオーバーコーティングした疎水性層は実質的に収縮しない。したがって、参照電極と疎水性膜との間にすき間または空けきくす

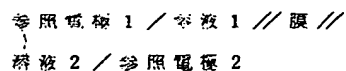
なわち、網状しわ)が生ずる可能性があり、これらは参照電極と疎水性膜とを電解的接触から部分的に排除し、次いで親水性電解質溶液は再水和され、もう1度膨潤して内部参照電極と膜とは再び接触する。この現象は米国特許第3856649号における要件に導びく。この要件は膜を電解質層がまだ水和されている間にその上にコーティングするということである。この米国特許は疎水性膜を「乾いた」親水性参照電極に適用し、引き続いて使用のため水和すると、膜がふくれることまたは裂けることを明らかにしている。

レドックス参照要素を用いる電極は、金属/不溶性金属塩参照電極について前述したものに類似する技術を用いて製造する。すなわち、金属の針金またはフォイル、あるいは粒状の導体、たとえば炭素の分散物であることができる不活性導電層を、レドックス種含有層の溶液または分散液でコーティングし、この後者の層を乾燥させ、前述のようにこれにイオン選択性膜を施す。別法として、不活性導体とレドックス種の両方をマトリッ

クスまたはバインダーの組成物に混入し、そして単一層をコーティングして所望の参照要素を形成する。もちろん、潤々の層を導電接触関係において積層して、同様に有用な構造物を形成できる。

使用

電極のイオン選択性は、次に概略的に示した電池の起電において溶液1と溶液2(両方とも通常水溶液)の間の電気的ポテンシャルの定常状態(水溶液)の間の電気的ポテンシャルの定常状態の差を測定することによつて観測できる:



溶液2(一般に未知濃度の溶液)のイオン活度度を決定するのに要する計算は、よく知られたNernstの式から導びかれ、前記のPungor編の参考文献中の論文、SimonおよびMorf, "Cation Selectivity of Liquid Membrane. Electrodes Based upon New Organic Ligands"に詳細に論じられている。

ここに記載する電極は、第2参照電極、ポテンシャル指示装置および運送装置以外は電位差測定の間電を行なうのに必要な実質的にすべての成分がその製造中に組み込まれているので、使用のさいユーザーは試料をイオン選択性膜に接触させる

準備をすることが単に必要なだけであり、ここで好ましくは少量の分析すべき試料(<50 μ L程度)をイオン選択性膜に塗布し、適当なリード線を接続する。コントロールされた量の試料を電極の適当な位置に施す自動化されたディスペンサーは知られており、任意のこのようなディスペンサー、または注意を払った手によるディスペンシングを用いて試料を電極に接触させることができる。詳しくは、米国特許第3572400号に開示された型のディスペンサーは少量(すなわち、滴)をこの発明の電極の表面に施すのに適合する。他の適当なディスペンサーはドイツ国特許公開第2559090号に記載されている。別法として、針金、シリンドラー、ロッドなど、すなわちスポットできる平たんな表面以外の表面からなる構造物を電極に使用するとき、電極は実際には分析する溶液中に沈めるかまたはその表面に接触させることができる。

この発明の一体電極と組み合わせて使用する飽和カロメル電極のような第2参照電極もよく知ら

れている。このような電極のほかに、内部参照電極としてここに記載されている型の参照要素も第2または外部参照電極として使用できる。

同様に、この発明のイオン選択性電極中に発生したポテンシャルを読むことができる電位差計はよく知られており、後述するように適切に接続すると、ポテンシャルの感覚上の指示を与えることができ、この指示から未知溶液中のイオン活動度を計算できる。

電位差測定装置に計算能力を組み込むことにより、溶液中の特定のイオン濃度をイオン活動度の関数として直接読むことができることはもちろんである。

ここに何回も述べたように、この発明の電極は高度に予期されない性質を示すのはその使用においてである。すなわち、多くの先行技術の電極は使用前に予備調整、湿式貯蔵または平衡化を要するが、この発明の電極は、明らかなようにその乾燥させた内部参照電極およびそのイオン選択性膜の予め決めた均一な厚さのため、従来の予備調整、

湿式貯蔵または平衡化を必要としないで使用できる。

さて、この発明によれば、ここに記載した型の電極は実験室の環境において通常直面する周囲条件(最も一般的にはRH約65%以下)のもとで貯蔵し、引き続いて再現性ある既知の条件下で前述の水性イオン含有液体の試料をスポットするか他の方法でこの試料と接触させると、この電極が示すポテンシャルの再現性ある図形は第3図に示すようなポテンシャル対時間の図形を規定することが発見された。この曲がつた形で表わされる現象は、以後定義する「ドリフト」である。

任意の特定の電極が生成する曲線の形はその組成と形状によつて決定される。前述のように、ドリフト、とくにここに記載する電極におけるドリフトは、電極の水の浸透速度を調整するイオン選択性膜の厚さと組成に主として関係すると理論づけられる。したがって、組成と形状(たとえば、電極の厚さのような物理的寸法)は、任意の電極または電極の組によつて規定される図形において

非常に有意な役割を演ずる。このような厚さを変えて得られた特定結果を実施例47に示す。したがって、一連の使い捨て1回使用の電極を使用して正確な測定を行う場合、イオン選択性膜の厚さと組成を注意してコントロールし、電極ごとにある予め決めた均一な厚さにかつ試験試料と接触させようとする単一電極の領域内に維持することが重要であることが明らかであろう。このような予定のコントロールされた厚さの均一性に欠けると、ここに説明したように検出できない不規則なまたはでたらめなドリフトが示されるであろう。このようなドリフトは、不可能でないにしても、一連の測定を目盛定めすることを困難とするであろう。なぜなら、電極ごとの膜厚さの変動はイオン活動度または濃度に意味をもたない方法で関係づける異なる形状の検量線を生ずるからである。

第3図を研究すると、ある適当な間隔後、一般に約10分後、ここに記載した型の電極の形状において、図4の電極が示すポテンシャルは安定化しはじめ(すなわち、傾斜が一定となり)、この

ようにして試管内の平衡の初期段階の到達が示される。逆式貯蔵後または予備調整後、先行技術の電極を用いてポテンシャルの測定を行い、この測定値からNernstの等式を用いてイオン濃度を計算したのは、補位差測定曲線のこの安定化部分の極限にある。この発明の電極を周囲条件下で貯蔵後使用すると、ドリフトは実際に計算できること、そして「目盛定めしたドリフト」を用いて、電極の表面を試験水溶液とほとんど接触直接にイオン濃度を再現性をもつてかつ正確に定量できることをわれわれが発見した。このような結果は、ふつうの実験室のガラス器具類や装置についてなすような汚れの防止以外、使用前に電極のなんらの特別な貯蔵処置に従わないで、達成される。

トラフの深さと幅は使用の周囲条件（主として湿度）と種々の層（主に疎水性膜）の厚さに依存して多少変化するであろう。しかしながら、これらの変更は、未知試料のイオン濃度と同時に同一電極に適用した既知イオン濃度の同様な試料（すなわち、目盛定め物質または標準）のイオン濃度

を比較する示差測定によつて、または一定の周囲条件の組に対する電極についての検査線を初めに導き出し、次いで個々の測定の場合にこのような検査線に関係づけることによつて、容易に補正される。

後記の実施例に記載するように、米国特許第3856649号に記載されるように製造した電極を「乾いた」状態、すなわち約65%以下の相対湿度で貯蔵し、ちょうど説明したように使用したとき、多少類似するドリフトが観測された。しかしながら、これらの場合において、ドリフトは不規則かつでたらめであり、電極ごとに実質的に変化し、一般に「検査線を作成できない」結果を与えた。この理由はほとんどこのような電極の層の厚さの不均一性および参照電極を水和または平衡化させたのち内部参照電極と疎水性膜との間の真のかつ均一な接触を生じさせることの必要性にあると思われる。

きわめて明らかなように、浸漬技術を用いて予め定めた均一な厚さの層をもつ電極を製造すること

とは困難であるが、このような電極は高度にコントロールされた粘度のコーティング溶液を用い、不均一な厚さの球根構造の形成を防ぐように浸漬した加工物を回転することによつて製造できると考えられる。このような技術を用いることは困難であるので、この発明においては電極を平面の形態で作ることが好ましい。このようにすると製造技術が簡素化されるばかりではなく、かつまた平面電極上に非常に少量（すなわち、約50 μL より少ない程度のマイクロ量）を簡単に付着させ、それから測定することによつて平面電極を使用できる。

次の実施例によつて、この発明をさらに具体的に説明する。

以下余白

例1 Ag/AgX電極

ポリエチレンテレフタレート支持体上に金箔膜を真空蒸着させた試料（ $\sim 10 \text{ mg Ag/dm}^2$ ）を製造した。この試料を5分間の加熱で処理した。

氷酢酸	0.45 ml
水酸化ナトリウム	0.20 g
フェリシアン化カリウム	0.80 g
臭化カリウム	2.50 g
蒸留水	1 Lにする量

次いで流れている蒸留水中でこの試料を5分間洗浄した。

肉眼で調べたところ、支持体に附着したところはほとんど銀の層のままであつたが、その一部は臭化銀になつていた。電極的接点を作成するため、試料の端部をチオ硫酸塩の浴に短く浸漬して銀層を剥出した。

Br^- 活動度の異なる小容量水溶液試料を臭化銀膜へ適用することにより電気化学的応答を測定した。理論的傾き（ネルンストの式）と時々一致する傾き応答が観察された。

例 2

酸化クロム酸カリウム 8.45 g/l を含有する溶液中で 30 秒処理した以外は例 1 に記載のようにして半電池を製造した。

電気化学的応答を測定したところ、 Cl^- 及び Ag^+ 活発度の変化に対するポテンシャル応答は、線型であつた。

例 3 イオン選択性被覆電極

ポリエチレンテレフタレート上に銀-塩化銀フィルムを例 2 に記載のごとく作成した。銀の厚さは 7.6 g/m^2 のであり、 AgCl (1.16 g/m^2) への転換率は 15 % であつた。次いで 5 % ポリビニルアルコール (PVA) - 0.2M KCl 溶液を塗布した (1.5 g KCl , 5.0 g PVA/m^2)。10 分間 130 V に加電して PVA 層を乾燥した後、バリノマイシン (VAL) 0.50 g/m^2 、ポリビニルクロリド (PVC) 40.4 g/m^2 およびキャリヤ溶媒としてのブロムフェニルフェニルエーテル 10.02 g/m^2 から成るものつて成形したイオン選択性膜をフィルム被覆の上にて手で積層した。

得られたイオン-選択性電極は、 Ag/AgCl/PVA-KCl / イオン選択性膜として示されるが、これを次の (1) 及び (2) により試験した。

(1) 銀-塩化銀フィルムを電圧計の高インピーダンス入力側へ接続しそして

(2) 飽和 NaNO_3 塩橋の先端から測定すべき KCl 溶液一滴 ($25-50 \mu\text{L}$) をたらし、そしてその滴を電極表面へ接触させる。前記塩橋は、外部参照電極 ($\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2$) に接続されており、その外部参照電極は電圧計の参照入力側に接続されている。電位差測定を行う電池全体は次のとおり表わされる。

$\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl (XM)}$ 被検液 / イオン選択性膜 / PVA-KCl/AgCl/Ag

カリウムイオンに対する半対数的な線型応答が観察された。 pK^+ が 1 ないし 4 の範囲では、ポテンシャルの傾きはカリウムイオン濃度 1 桁当たり 57 mV であつた。

以下余白

例 4 イオン選択性被覆電極

VAL 0.58 g/m^2 、塩化ポリビニル 22.9 g/m^2 及び BPPE 111.2 g/m^2 から成るイオン選択性膜を、例 3 に記載のごとく積層するよりもむしろ直接 KCl - PVA 層上へ被覆した以外は、例 3 に記載のごとく電極を作成した。この一体型電極を例 3 に記載のごとく試験したところ、カリウムイオンに対する半対数的な線型応答が観察された。曲線の傾きはカリウムイオン濃度 1 桁当たり 50 mV であつた。

例 5 参照電解液組成の変更

参照電解液系中の界面活性剤及び KCl の結合剤としての水溶性重合体をいろいろかえて、一連の電極を作成した。用いた重合体はポリビニルアルコール (PVA)、脱イオン化ゼラチン及びポリアクリルアミド (PAM) であつた (表 1 参照)。特にことわらない限りすべての電極には KCl 1.5 g/m^2 が含まれていた。これらの電極を次いで前もつて成形した例 3 に記載の組成のイオン選択性膜と積層した。得られた電極を例 3 に記載のごと

く評価した。結果を次の表 1 に示す。

以下余白

表 2

バリノマイシン - PVC - BPPE の変更

電極電極の固着成分

全 Ag 7.6 g/m² - AgCl 1.16 g/m² PVA 5.0 g/m² KCl 0.82 g/m²

VAL	PVC	BPPE	g/m ²	応答 mV/カリウムイオン濃度1桁	電極
6	0.1	5	5	なし	—
7	0.1	5	10	なし	—
8	0.1	10	10	わずか	—
9	0.5	10	20	わずか	—
10	0.5	15	40	57 10 ⁻⁴	10 ⁻¹ M K ⁺

電極電極の固着成分

全 Ag	7.6 g/m ²	-AgCl	1.16 g/m ²	PVA	5.0 g/m ²	KCl	1.49 g/m ²
11	0.5	10	10	なし	なし	10 ⁻⁴	10 ⁻¹ M K ⁺
12	0.5	10	20	48	57	10 ⁻³	10 ⁻¹ M K ⁺
13	0.5	10	40	51	51	10 ⁻⁴	10 ⁻¹ M K ⁺
14	0.5	10	25	45	45	10 ⁻⁴	10 ⁻¹ M K ⁺
15	0.2	40	80	45	45	10 ⁻⁴	10 ⁻¹ M K ⁺
16	0.1	40	80	45	45	10 ⁻⁴	10 ⁻¹ M K ⁺

縦型でない

表 1

内部参照薬液結合剤の変更

試験 #	結合剤	拡散剤 g/m ²	応答 mV/カリウムイオン濃度1桁	電極
1	PVA	—	56 10 ⁻⁴	10 ⁻¹ M K ⁺
2	PVA	—	55 10 ⁻⁴	10 ⁻¹ M K ⁺
3	PVA	3.0 100*	53 10 ⁻⁴	10 ⁻¹ M K ⁺
4	PVA	4.6 サポニン	57 10 ⁻⁴	10 ⁻¹ M K ⁺
5	ゼラチン	.02 PEG**	51 10 ⁻⁴	10 ⁻¹ M K ⁺
6	PAM	.02 PEG**	53 10 ⁻⁴	10 ⁻¹ M K ⁺

*界面活性剤10GはOlin-Mathieson, N.Y. により販売されているノニルフ
エニルポリグリッドールである。

**ポリエチレングリッドール

特開昭52-142584 (25)

表1のデータによれば、配電のごとく製造した電極は、カリウムイオンに対し傾きが5.1ないし5.7 mV/(カリウムイオン濃度1桁)である線型応答を示すことがわかる。

例6-16 イオン選択性膜の組成

横層及び縦層した数多くの電極を作成し電極の応答に關するイオン選択性膜組成の変更の影響を調べた。

電極を例3に記載のごとく評価した。結果を次の表2に示した。

以下省略

表2のデータによれば、電極処方中の VAL, BPPE 及び PVC を変化させると、次のような影響があることがわかる。

A. 膜中のバリノマイシンが0.2 g/m² 未満の場合にはほとんど又は全くカリウムイオンに対し応答はない。

B. BPPE/PVC 比が1:1 未満の場合には乾いた応答のない膜となる。一般にキャリヤ溶媒と重合体との比を1:1 ないし5:2 とすると、有用な横層が得られる。

例17-23 イオン選択性膜の組成

横層及び縦層した数多くの電極を製造し、電極のイオン選択性膜中のその他の重合体の有用性を示した。試験した重合体には、Butvar B 76 (モンサントケミカル社により販売されているポリビニルブチラール)、Estane 5107 F1 (B.F. グッドリッチ社により販売されている芳香族ポリウレタン、VYNS (ユニオンカーバイド社により販売されている PVC/PVAc* - 90/10 共重合体)

及び Silastic® 731 RTV (ミシガン州、ミッドラ

ンドのダウコーニング社からのシリコーンゴム)があつた。作製の後、膜を例3に記載のごとく評価した。結果を下記の表3に示した。

* PVAc = ポリ酢酸ビニル

以下示す

特開昭52-142584(26)

表 3
電 合 体 の 変 更
固 有 成 分

試験 #	VAL		PVC		VYNS		BPPE		PVA		KCθ		電 位 範 囲
	g/m ²	g/m ²	g/m ²	g/m ²	g/m ²	g/m ²	g/m ²	g/m ²	g/m ²	g/m ²	g/m ²	g/m ²	
17	0.5	10	0.5	10	0.5	10	0.5	10	0.5	10	0.5	10	10 ⁻¹ M K ⁺
18	0.5	10	0.5	10	0.5	10	0.5	10	0.5	10	0.5	10	10 ⁻¹ M K ⁺
(100)													
20	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	10 ⁻¹ M K ⁺
21	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	10 ⁻¹ M K ⁺
Estate 510/F1: PVC)													
22	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	10 ⁻¹ M K ⁺
膜厚又は濃度													
23	3.1	116	3.1	116	3.1	116	3.1	116	3.1	116	3.1	116	10 ⁻¹ M K ⁺
RTV Silastic													

表3のデータにより試験したすべての重合体が本発明の用途に有用であることが示されている。

例24-38 イオン選択性膜の組成
(キャリヤ溶媒)

一連の電極を製造し、プロモフェニルフェニルエーテル (BPPE) と膜層のその他の可能なキャリヤ溶媒とを比較した。試験したその他の溶媒には、3-メトキシフェニルフェニルエーテル (3MPPE)、4-メトキシフェニルフェニルエーテル (4MPPE)、ジメチルフタレート (DMF)、ジブチルフタレート (DBP)、ジオクチルフエニルホスホネート (DOPP) 及びビス (2-エチルヘキシル) フタレート (BEHP) 及びジブチルセバケート (DBS) がある。

一連の電極を例3に記載のごとく評価し結果を表4に示した。

以下示す

表 4
キ ャ リ ヤ 溶 媒 の 変 更
膜 厚 1 析 範 囲

試験 #	VAL		PVC		VYNS		BPPE		PVA		KCθ		電 位 範 囲
	g/m ²	g/m ²	g/m ²	g/m ²	g/m ²	g/m ²	g/m ²	g/m ²	g/m ²	g/m ²	g/m ²	g/m ²	
24	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	10 ⁻¹ M K ⁺
25	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	10 ⁻¹ M K ⁺
26	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	10 ⁻¹ M K ⁺
27	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	10 ⁻¹ M K ⁺
28	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	10 ⁻¹ M K ⁺
29	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	10 ⁻¹ M K ⁺
膜厚又は濃度													
30	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	10 ⁻¹ M K ⁺
31	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	10 ⁻¹ M K ⁺
33	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	10 ⁻¹ M K ⁺

表 4 (続)

試験電極	被覆電極	g/m ²		Solvent	mV/濃度1析	応答範囲
		VAL	PVC			
総 Ag 7.6 g/m ²	総 Ag 6.6 g/m ²	AgCl 1.16 g/m ²	PVA 5.0 g/m ²	KCl 1.5 g/m ²		
	34	0.5	10	25 BPPE	51	10 ⁻⁴ → 10 ⁻¹ M K ⁺
	35	0.5	10	25 MPPE	50	10 ⁻⁴ → 10 ⁻¹ M K ⁺
	36	0.5	10	25 MPPE	55	10 ⁻⁴ → 10 ⁻¹ M K ⁺
総 Ag 6.6 g/m ²	総 Ag 6.6 g/m ²	AgCl 0.44 g/m ²	PVA 4.8 g/m ²	KCl 1.45 g/m ²		
	37	0.5	10	25 DBS	52	10 ⁻⁴ → 10 ⁻¹ M K ⁺
	38	0.5	10	25 BEHP	57	10 ⁻⁴ → 10 ⁻¹ M K ⁺

0.1 g/m² トライトン X-100 (ロームアンドハース社により販売されているオクチルフェノキシポリエチレノキシエタノール)

例 4 0 電極の感度

被覆電極を例 3 に記載のごとく製法しそして以下に記載するような選択性試験を行った。

組 成

総 Ag	6.9	g/m ²
AgCl	1.4	g/m ²
KCl	1.5	g/m ²
PVA	5.0	g/m ²
PVC	9.68	g/m ²
DDP	24.2	g/m ²
VAL	0.48	g/m ²

評 価

血清中のカリウムイオンの正常量は約 4 mEq/L であり、一方ナトリウムはその 30 ないし 40 倍である。それ故ナトリウムイオンがカリウムイオン測定を妨害しないことが重要である。ナトリウムイオンがカリウムイオンに対する応答を妨害する程度を調べる為に次式

$$E = E^0 + 2.303 \frac{RT}{F} \log \left[(a_{K^+} + (K_{K^+}/Na^+) a_{Na^+}) \right]$$

キャリア溶媒としてフェニルエーテル、フタル酸塩、セバシン酸塩を用いることにより、カリウムイオンに対して良好に反応する電極が得られることが表 4 のデータにより示される。

例 3 9

膜層中でキャリア溶媒と被覆溶媒との種々に配合を用い、例 3 に記載のごとく電極を作製しそして評価した。結果を表 5 に示す。

BEHP=ビスエチルヘキシルフタレート

THF=テトラヒドロフラン

MEK=メチルエチルケトン

DDP=ジドデシルフタレート

膜の組成の次の通りであつた

.48 g/m² パリノマイシン

9.76 g/m² 塩化ポリビニル

.15 g/m² キャリヤ溶媒

表 5

キャリア溶媒	被覆溶媒	傾き	多数の測定の範囲
BEHP	THF	51.9 - 59.3	
BEHP	MEK	56.3 - 58.9	
DDP	THF	56.2 - 59.3	
DDP	MEK	53.5 - 58.6	

により定義される選択係数 K_{K^+}/Na^+ を上記被覆に関して測定した。一定の妨害方法を用いてこの被覆に関する測定を行った結果 0.15M NaCl 中で 1×10^{-3} の値が得られた。K⁺5mM 及び Na⁺150mM を含有する溶液中では、この被覆が示すナトリウム応答は約 3 % の妨害を示す。かくして臨床範囲 (即ち Na 0.12M ないし 0.16M に亘る範囲内の Na⁺ のわずかな変動では、妨害の変動は 1 % 未満である。

例 4 1

脱イオン化セラチン (9.7 g/m²)、粒状炭素 (15.5 g/m²) 及びトライトン X-100 (ロームアンドハース社により販売されているポリエチレノキシエタノール) (0.28 g/m²) 導電性膜並びに結合剤として脱イオン化セラチン (4.85 g/m²)、フェリシアン化カリウム (5.4 meq/m²) 及びフェロシアン化カリウム (5.4 meq/m²) から成るレッドックス層でポリ (エチレンテレフタレート) フィルム基体を被覆することにより二重層構造を有するレッドックス参照電極を作製した。得られた参照電

絶を手で積層して、バリノマイシン (VAL) (0.49 g/m²)、ビス(2-エチルヘキシル)フタレート (BEHP) (14.5 g/m²) 及びポリ塩化ビニル (PVC) (9.2 g/m²) から成るイオン選択性膜を予備成形した。

得られた複合イオン選択性電極を次の電池内で試験した。

$$\text{NaCl } 0.15\text{MCE} \left/ \begin{array}{l} \text{KCl } 10^{-1} \text{ないし} 10^{-4} \\ \text{含有するNaCl } 0.15\text{M} \\ \text{の滴50入} \end{array} \right/ \text{イオン選択性電極}$$

表 6

カリウムイオン応答
Fe(II)/Fe(III) 内部参照

KCL M	2分(mv)
10 ⁻⁴	-59.0
10 ⁻³	-3.7
10 ⁻²	+54.4
10 ⁻¹	+108.2

2分における起動によりカリウムイオン濃度に依存して線型半対数が見られる。その傾きは

表 7

単一層 Fe(II)/Fe(III) を有する一体型電極のカリウムイオンに対する応答

KCL M	2分(mv)
10 ⁻⁴	-64.0
10 ⁻³	-5.8
10 ⁻²	+49.6
10 ⁻¹	+102.4

2分における起電力によりカリウムイオン濃度に依存して線型半対数が見られる。その傾きは 55 mv/ (カリウムイオン濃度1桁) である。この単一層型のポテンシャルは、約 1.0 mv/ 分の速度で2ないし10分の間ドリフトする。

例43 二重層 CO(II)/CO(III) 参照電極を用いた電極

結合剤として脱イオン化ゼラチン (9.8 g/m²)、粒状炭素 (15.6 g/m²)、サポニン (0.2 g/m²) 及びビス(ビニルスルホニルメチルエーテル) (0.1 g/m²) から成る伝導性層で引き続いて脱イ

57 mv/カリウムイオン濃度1桁である。被験液 50 ml を要素にスポットした後時間と共にポテンシャルはドリフトする。再生成しうるドリフトの大きさは2ないし10分の間約 0.1 mv/分である。

例42 単一層 Fe(II)/Fe(III) 参照電極を用いたイオン選択性電極

結合剤として脱イオン化ゼラチン (4.3 g/m²)、粒状炭素 (6.9 g/m²)、オクタフルエノキシポリエトキシエタノール (0.12 g/m²)、フェリシアニ化カリウム (7.5 meq/m²)、及びフェロシアニ化カリウム (7.5 meq/m²) から成る層でポリエチレンテレフタレートフィルム支持体を被覆することにより単一層構造を有する参照電極を作成した。得られた参照電極を次いでバリノマイシン (0.49 g/m²)、BEHP (14.5 g/m²) 及び PVC (9.2 g/m²) から成る予備成形イオン選択性膜に手で積層した。

得られた一体型電極を例40に記載のごとく評価し次の結果を得た。

以下空白

オン化ゼラチン (10.8 g/m²)、オクタフルエノキシポリエトキシエタノール (0.22 g/m²)、ビス(ビニルスルホニルメチル)エーテル (0.22 g/m²)、コ(テラビリジール)₂(BF₄)₂ (210 マイクロモル/m²) から成るレドックス層でポリエチレンテレフタレートフィルム基体を被覆することにより二重層構造を有する参照電極を作成した。次いで得られた被覆を 0.1 NK に 30 分間浸し、24 時間室内雰囲気乾燥しそして、VAL (0.4 g/m²)、BEHP (14.5 g/m²) 及び PVC (9.2 g/m²) から成る予備成形イオン選択性膜へ手で積層した。

作成工程中の前記浸液工程は、この例ではカリウムイオンをレドックス層中へ吸収させ膜の平衡を保たせる方法として組み込まれている。例40及び41ではフェロ/フェリシアニド緩衝液をカリウム塩を用いて調製したのでこの工程は必要であつた。

要素の評価を例40に記載のごとく行い次の結果を得た。

以下空白

表 8

二重層 CO(II)/CO(III) 内部参照を有するオリ
ウムイオンに対する一体型電極の応答

KCL M	2分における 電極起動/(mv)
10^{-4}	-237.4
10^{-3}	-183.2
10^{-2}	-126.3
10^{-1}	-68.5

2分における起電力によりカリウムイオン濃度
に依存して線型半対数が示される。その傾きは
57 mv/(カリウムイオン濃度1桁)である。ポラ
ンシャルは、約0.1 mv/分の速度で約3ないし
10分の間ドリフトする。

例 4 4

米国特許第3856649号記載のごとく電極
を作製した。作成の間及び後に電極を100°F及
び相対湿度66%に保持した。作成の後ただちに
この電極の評価を行った結果ドリフトがわずかで、
 10^{-4} ないし 10^{-1} MKCLに亘つて線型傾きが約

の適用前に乾燥した。室内条件(即ち相対湿度
35-40%)でこれらの電極を保ちそして引き
続いて使用することにより、2ないし10分の間
16ないし57 mv/(カリウムイオン濃度4桁)
の最初非常にランダムなドリフトを示す曲線が得
られた。 10^{-1} MKCLに浸すと、Genshaw等により
記載されたごとく外膜が水ぶくれになるか又は張
り裂ける現象が浸液してからたつた9日目に見ら
れた。張り裂ける前に最初の数時間の浸液後1-
10 mM K^+ の範囲に亘つて線型のネルンストの応答
が見られた。

例 4 6

イオン選択性膜を100°Fのかわりに85°Fで
乾燥した以外は例45に記載のごとくワイヤ電極
を作成した。予備コンデショニングを行うことな
く相対湿度約80%未満の予備選定した室内条件
で保持した後使用した時、これらの電極は約15
ないし16分まで非常にランダムな変動を示した。
その後ドリフトは安定化しそして線型ネルンスト
応答が見られた。

60 mv/(カリウムイオン濃度1桁)の応答が示
された。1ないし15日間相対湿度約35-40
%の実験室の外気条件下で同一の電極を貯蔵し次
いで電極をKCL濃度が既知の溶液中へ浸しそして
前記例3に記載のごとく測定した結果2-4 mv/分
の乱調子のドリフトが示された。ドリフト速度は
約10-14分後までに低下し一方電極は1mv/分
の比較的安定な正のドリフトを示した。同じ電極
を引き続いて使用することによりドリフトはより
小さくなった。即ち使用の際内部参照が水和する
につれ電極は予想通りに平衡状態になる傾向を示
しかくして湿潤が継続するにつれ更に正確な測定
値が得られた。

例 4 5

イオン選択性膜を適用する前に135°Fで10
分間電極を乾燥した以外は、本発明による電極の
作成にまねて、Genshaw等により提案された浸液
技法を用いて一般に球根状形状を有するワイヤ電
極を作成した。その際親水性層を膜の厚さの均一
性をコントロールすることなく、イオン選択性膜

Genshaw等により記載された技法に従つて作成
した電極は、適切に予備コンデショニングを行つ
て水和状態にした時線型ネルンスト応答を示すこ
とが前述から明きらかであろう。しかしながらそ
のような予備コンデショニングを行わない場合は
電極の挙動はランダムで不定であり、適切な誘導
期間なしには正常な室内使用条件下で補正不可能
である。分析用の試料と接触する電極の領域が種
々な厚さであるイオン選択性膜から成る、使用技
術に記載のごとく製造した電極は前記例44-
46に示すごとく補正不可能な不定のドリフトを
示す。

例 4 7

参照電解液層及びイオン選択性膜の組成が以下
のごとくである被覆電極を例4に記載のごとく作
成した。

参照電解液層	PVA	$4.89/m^2$
	KCl	$\sim 2.49 g/m^2$
イオン選択性膜	PVC	$9.79/m^2$
	DDP	$14.69/m^2$
	バリノマイシン	$0.59/m^2$

第3図はそれぞれの組成の成分の一方又は他方を二倍にすることにより前記層の厚さを変化させることによつて得られた時間に対するEの曲線を示す。これらの曲線は種々な形状をとりうるがそれぞれ補正可能でありそしてそれらによつてイオン活動度及び濃度に関するポテンシャルの正確な値を得ることができることが理解されよう。

以下余白

例 4 8

参照電解液層及びイオン選択性膜の組成が以下のごとくである被覆電極を例4に記載のごとく作成した。

参照電解液層

ゼラチン	5	g/m ²
NaCl	2.5	g/m ²
界面活性剤	.09	g/m ²

イオン選択性膜

PVC (1.8% カルゴキシル化)	10	g/m ²
トリス(2-エチルヘキシル)ホスファート	12.5	g/m ²
ナトリウムテトラフェニルホウ素	.6	g/m ²
界面活性剤	.06	g/m ²

ナトリウムイオン水溶液の滴サイズの試料をこの電極へ適用した時57 mV / (カリウムイオン濃度1桁) のネルンストの傾きが観察された。

例 4 9

イオン選択性膜の組成が以下のごとくである被覆電極を例48に記載のごとく作成した。

以下余白

イオン選択性膜

PVC	10	g/m ²
4-オクタリルアセトアセトアセト	5	g/m ²
ジデシルタレート	10	g/m ²
塩化トリオクチルプロピルアンモニウム	.5	g/m ²

CO₃²⁻を含む水性試料をイオン選択性膜へ適用した時この電極は27 mV / (カリウムイオン濃度1桁) の傾きを示した。

例 5 0

イオン選択性膜の組成が以下のごとくである被覆電極を例48に記載のごとく作成した。

イオン選択性膜

PVC	10	g/m ²
塩化ジデシルジメチルアンモニウム	15	g/m ²
ジデシルタレート	.25	g/m ²
塩化トリオクチルプロピルアンモニウム	.25	g/m ²

Cl⁻イオンを含む水溶液と接触した時、この電極は58 mV / (カリウムイオン濃度1桁) のネルンストの傾きを示した。

本発明の各層電極要素は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属イオンの電位差定量と関連して主に記載されてきたが、本願明細書記載の構造、組

成及び技法はまた主にイオン選択性膜に適切なイオン特異性キャリアを選ぶことによつてNH₄⁺のようなその他のカチオン及びSO₃²⁻のようなアニオンの分析用の電極組体に適用可能である。そのような電極は明らかに本発明の範囲内である。

更に電極に防御上層を組み込むことも本発明の範囲内である。この上層により電極表面の保護が単に助けられるか又は機械強度の増大が助けられる。また、前記上層は特定イオンへの選択的浸透を可能にするか又は酸素若しくは二酸化炭素のような、試験下の溶液のあるガス状成分のみへ浸透可能にするような多数のその他の目的の助けとなる。

本願明細書記載の型の電極を、基体上で働いて電極により定量可能なイオンを特異的にかつ選択的に放出する酵素を含有する上層と組み合わせて用いることが有用であろう。

本発明をその好ましい態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神の範囲内でその改変がなされるであろうことが理解されよう。

4.図面の簡単な説明

第1図は、この発明のイオン選択性電極の一例の断面図であり、第2図は、この発明のイオン選択性電極の他の一例の断面図であり、第3図は、この発明のイオン選択性電極を例47に記載のようにして用いて得られる代表的なポテンシャル対時間の関係を示すグラフであり、第4図は、この発明の電極を用いて測定を行う場合に使用できる装置の一例を示す実物大寸法の図であり、そして第5図は、第4図の線V-Vに沿った断面図である。

第1図において1は支持体、2は金属、3は不溶性金属塩、4は参照電解質そして5はイオン選択性膜を示し、一方第2図において11は支持体、12は導電性層、13はレドックスカップル層そして15はイオン選択性膜を示す。

以下余白

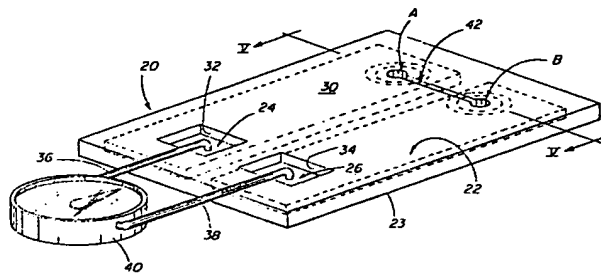
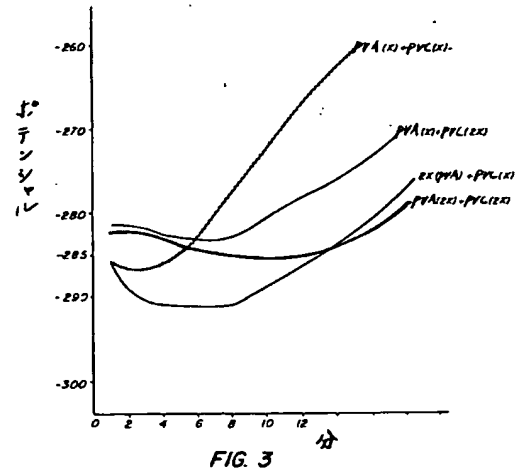


FIG. 4

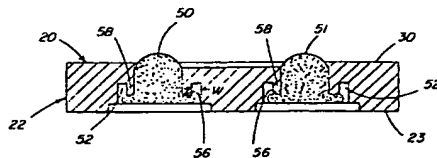


FIG. 5

第1頁の続き

優先権主張 ③1976年5月19日③アメリカ国
③687966

⑦発明者 デビッド・フィリップ・ハンブ
レン

アメリカ合衆国ニューヨーク・
ロチェスター・ゲイトウェイ・
ロード42

同 クリド・パーシング・グローバ
ー

アメリカ合衆国ニューヨーク・
ピッツフオード・カート・ロウ
ド19

同 サン・ヒュン・キム
アメリカ合衆国ニューヨーク・
ロチェスター・サウスリッジ・
ドライブ98

手続補正書(自発)

特開昭52-142584(32)

昭和52年 7 月 / 日

特許庁長官 熊谷 善二 殿

1. 事件の表示

昭和52年 特許願 第058150号

2. 発明の名称

イオン選択性電極

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 イーストマン コダック カンパニー

4. 代 理 人

住 所 東京都港区芝罘平町13番地

静光虎ノ門ビル 電話(504)0721

氏 名 弁理士(6579) 青 木

朗 之 青 弁
印 木 理
士

(外 2 名)

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第108頁第2行「 mL 」を「 μL 」

に訂正する。

(2) 同頁113頁第13行「100F」を「135F」

に訂正する。